

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

19/9/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004499011

WPI Acc No: 86-002355/198601

XRAM Acc No: C86-000863

XRPX Acc No: N86-001604

Silver halide photographic material - contg. 5-membered,
nitrogen-contg.

colour image-forming coupler

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC
-----------	------	------	-------------	------	------	----------

<u>JP 60140241</u>	A	19850725	JP 83250345	A	19831227	
--------------------	---	----------	-------------	---	----------	--

198601 B

US 4585732	A	19860429	US 84686955	A	19841227	
------------	---	----------	-------------	---	----------	--

198620

Priority Applications (No Type Date): JP 83250345 A 19831227

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

JP 60140241	A		28			
-------------	---	--	----	--	--	--

Abstract (Basic): JP 60140241 A

Material contains a 5-membered ring or 5-membered
ring-condensed

and N-contg. heterocyclic colour image-forming coupler in
which the

coupling active position is substd. by an N atom of a
carboxylic amide

having at least 1 F-atom.

USE/ADVANTAGE - Colouring efficiency is good. The formed
colour

image has good colour-fastness, especially against light.

Pref.

couplers are of formula (I). In (I), X is gp. -N(R3)COR2
which may be

removed by coupling; R2 is n-branched or cyclic alkyl, aryl
or

hetero-ring substd. by at least 1 F atom; R3 is H, alkyl,
aryl,

hetero-ring, acyl, alkylsulphonyl, aryl-sulphonyl, carbamoyl,
sulphamoyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl; or R2 and R3

may form

together with the adjacent N-atom, 5- or 6-membered ring
which may

further be condensed with benzene or hetero-rings; R1 is H or a substit.; Za, Zb and Zc are each methine, substd. methine, methylene, substd. methylene, =N- or -NH-; R1 or X may form a dimer or more polymer; and when Za, Zb or Zc is a substituted methine, substd.

methine may form a dimer or more polymer.

USE/ADVANTAGE - High colouring efficiency is achieved, giving

images with good colour-fastness, esp. to light.

0/0

Abstract (Equivalent): US 4585732 A

An Ag halide photographic light sensitive material contains in the

Ag halide emulsion layer, pref. 0.002-0.5 mol per mol Ag halide, of a

colour image forming coupler being an N-contg. heterocyclic 5-membered

ring condensed 5-membered ring. The active coupling position is substd.

with the N of a carboxylic acid amido gp. contg. at least 1 F.

The coupler pref. has formula (1), where X is a gp. (2) released on

coupling; R is H or a substit. e.g. halogen, alkyl, acyl, CN; each Z is

independently (substd.) methine, (substd.) methylene, =N- or -NH-; one

of the Z-Z bonds is a double bond and the other a single bond; R' is

(un)branched alkyl or cycloalkyl all substd. by at least 1 F; R'' is H,

alkyl (sulphonyl, aryl (sulphonyl), aryloxycarbonyl; R' and R''

together with the N can form a 5-or 6-membered ring opt. condensed to a

benzene ring or a heterocyclic ring.

USE/ADVANTAGE - Esp. as a magenta colour image forming coupler; the

material has a better colour forming property and a good colour sepn.

and colour reproduction property; the image has excellent colour hue

and good fastness, esp. to light. (24pp)

Title Terms: SILVER; HALIDE; PHOTOGRAPH; MATERIAL; CONTAIN; MEMBER;

NITROGEN; CONTAIN; COLOUR; IMAGE; FORMING; COUPLE

Derwent Class: A89; E24; G06; P83

International Patent Class (Additional): G03C-007/38

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-D08; A12-L02; E06-D07; E06-H; E26-A; G06-C01;

G06-H08; G06-H08B

Plasdoc Codes (KS): 0015 0028 0030 0031 0202 0203 0207 0209 0210 0231 0239

0500 3011 0535 1218 3178 1319 1462 1977 1986 2020 2300 2301 2318 2504

2509 2513 2589 3265 2725 2726 2804 2806 2809 0353 0486 3060 0598 0640

0808 0878 0934 0968 1052 0355 3152 0404 0488 3062 0600 0642 0810 0880

0936 0970 1054 0614 0782 0369 0299 0037 1431 1438 0432 0838 0866 0038

1384 1417 0908 0894

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 041 046 047 05& 05- 055 059 062 063 064 066 067 070 072 074

077 079 081 082 085 086 090 091 093 103 116 134 143 144 155 163 166

169 170 171 229 231 239 252 256 27- 316 341 397 398 435 436 442 443

473 477 48- 516 518 52& 546 55& 57- 609 63& 642 658 688 720 726

002 014 034 04- 041 046 047 05& 05- 055 059 062 063 064 066 067 070 072

074 075 077 079 081 082 085 086 090 091 093 103 116 134 143 144 155

163 166 169 170 171 229 231 239 252 256 27& 27- 316 341 397 398 435

436 442 443 473 477 48- 516 518 52& 546 55& 57- 59& 609 63& 642 658

688 720 726

003 014 034 04- 041 046 047 05& 05- 055 059 062 063 064 066 067 070 072

074 077 079 081 082 085 086 090 091 093 103 116 134 143 144 155 163

166 169 170 171 229 231 239 252 256 27& 27- 316 341 397 398 435 436

442 443 473 477 48- 516 518 52& 546 55& 57- 59& 609 63& 642 658 688

720 726

004 014 034 04- 041 046 047 05& 05- 055 059 062 063 064 066 067 070 072

074 077 079 081 082 085 086 090 091 093 103 116 134 143 144 155 163

166 169 170 171 229 231 239 252 256 27& 27- 316 341 397 398 435 436

		442	443	473	477	48-	516	518	52&	546	55&	57-	609	63&	642
658	688	720													
		726													
	005	014	034	04-	041	046	047	05&	05-	055	059	062	063	064	066
067	070	072													
		074	077	079	081	082	085	086	090	091	093	103	116	134	143
144	155	163													
		166	169	170	171	229	231	239	252	256	27&	27-	316	341	397
398	435	436													
		442	443	473	477	48-	516	518	52&	546	55&	57-	59&	609	63&
642	658	688													
		720	726												
	006	014	034	04-	041	046	047	05&	05-	055	059	062	063	064	066
067	070	072													
		074	077	079	081	082	085	086	090	091	093	103	116	134	143
144	155	163													
		166	169	170	171	229	231	239	252	256	27&	27-	316	341	397
398	435	436													
		442	443	473	477	48-	516	518	52&	546	55&	57-	609	63&	642
658	688	720													
		726													
	007	014	034	04-	041	046	047	05&	05-	055	059	062	063	064	066
067	070	072													
		074	075	077	079	081	082	085	086	090	091	093	103	104	116
134	143	144													
		155	157	163	166	169	170	171	229	231	239	252	256	27&	27-
316	341	397													
		398	435	436	442	443	473	477	48-	516	518	52&	546	55&	57-
609	63&	642													
		658	688	720	726										
	008	014	034	04-	041	046	047	05&	05-	055	059	062	063	064	066
067	070	072													
		074	075	077	079	081	082	085	086	090	091	093	103	104	108
116	134	143													
		144	155	157	163	166	169	170	171	229	231	239	252	256	27&
27-	316	341													
		397	398	435	436	442	443	473	477	48-	516	518	52&	546	55&
57-	609	63&													
		642	658	688	720	726									
	009	014	034	04-	041	046	047	05&	05-	055	059	062	063	064	066
067	070	072													
		074	075	077											

		072	074	077	079	081	082	085	086	090	091	093	103	116	134
143	144	155													
		163	166	169	170	171	229	231	239	252	256	27&	27-	316	341
397	398	435													
		436	442	443	473	477	48-	516	518	52&	546	55&	57-	609	63&
642	658	688													
		720	726												
011		014	034	04-	041	046	047	05&	05-	055	059	062	063	064	066
067	070	072													
		074	077	079	081	082	085	086	090	091	093	103	116	134	143
144	155	163													
		166	169	170	171	229	231	239	252	256	27&	27-	316	341	397
398	435	436													
		442	443	473	477	48-	516	518	52&	546	55&	57-	609	63&	642
658	688	720													
		726													
012		014	034	04-	041	046	047	05&	05-	055	059	062	063	064	066
067	070	072													
		074	075	077	079	081	082	085	086	090	091	093	103	104	105
106	116	134													
		143	144	155	157	163	166	169	170	171	229	231	239	252	256
27&	27-	316													
		341	397	398	435	436	442	443	473	477	48-	516	518	52&	546
55&	57-	609													
		63&	642	658	688	720	726								
013		014	034	04-	041	046	047	05&	05-	055	059	062	063	064	066
067	070	072													
		074	077	079	081	082	085	086	090	091	093	101	103	116	134
143	144	155													
		163	166	169	170	171	229	231	239	252	256	27&	27-	316	341
397	398	435													
		436	442	443	473	477	48-	516	518	52&	546	55&	57-	609	63&
642	658	688													
		720	726												
014		014	034	04-	041	046	047	05&	05-	055	059	062	063	064	066
067	070	072													
		074	077	079	081	082	085	086	090	091	093	099	103	116	134
143	144	155													
		163	166	169	170	171	229	231	239	252	256	27&	27-	316	341
397	398	435													
		436	442	443	473	477	48-	516	518	52&	546	55&	57-	609	63&
642	658	688													
		720	726												

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C316 D011 D012 D013 D014 D019 D040 D049 D602 D622 D632
D699 D790
D800 D899 D970 D980 D999 E011 F012 F013 F014 F015 F016
F019 F020
F029 F111 F199 F423 F431 F433 F499 G010 G011 G012 G013
G019 G020

G021 G022 G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113
G553 G563
G599 H6 H601 H608 H609 H621 H622 H623 H641 H642 H643 H661
H662 H663
H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 J011 J012 J013 J014
J311 J312
J321 J322 K351 K352 K399 L410 L431 L461 L499 L532 L599
M123 M125
M126 M129 M136 M137 M139 M143 M147 M149 M210 M211 M212
M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M262
M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314
M315 M316
M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M342 M343 M344
M362 M391
M392 M393 M412 M417 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523
M530 M531
M532 M533 M540 M541 M542 M543 M781 M903 Q311 Q345 R022
R043

Chemical Fragment Codes (M4):

02 C316 D011 D012 D013 D014 D019 D040 D049 D602 D622 D632
D699 D790
D800 D899 D970 D980 D999 F011 F012 F013 F014 F015 F016
F019 F020
F029 F111 F199 F423 F431 F433 F499 G010 G011 G012 G013
G019 G020
G021 G022 G029 G030 G039 G040 G050 G100 G111 G112 G113
G553 G563
G599 H6 H601 H608 H609 H621 H622 H623 H641 H642 H643 H661
H662 H663
H681 H682 H683 H684 H685 H686 H689 J011 J012 J013 J014
J311 J312
J321 J322 K351 K352 K399 L410 L431 L461 L499 L532 L599
M123 M125
M126 M129 M136 M137 M139 M143 M147 M149 M210 M211 M212
M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M262
M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314
M315 M316
M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334 M342 M343 M344
M362 M391
M392 M393 M412 M417 M511 M512 M513 M520 M521 M522 M523
M530 M531
M532 M533 M540 M541 M542 M543 M781 M903 Q311 Q345 R022
R043 W003
W030 W124 W311

Derwent Registry Numbers: 1740-U

??s pn= jp 4133053

⑫ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理 号

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月25日

G 03 C 7/38

7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全28頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀感光材料

⑮ 特 願 昭58-250345

⑯ 出 願 昭58(1983)12月27日

⑰ 発 明 者 川 岸 俊 雄 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑱ 発 明 者 古 舘 信 生 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地
会社

明細書の序言(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀感光材料

2. 特許請求の範囲

「異」異縮合含窒素複素環型色画像形成カプラーのカップリング活性位が、少なくとも1つの非素原子を有するカルボン酸アミドの窒素原子で置換された色画像形成カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀感光材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な「異」異縮合含窒素複素環型色画像形成カプラーを含有するハロゲン化銀感光材料に関する。さらに詳しくは、発色性が改良され、かつ、形成された色画像の色相のみならず堅牢性—特に光に対する色画像の堅牢性—が改良されたマゼンタ色画像形成カプラーを含有するハロゲン化銀感光材料に関する。

(背景技術)

ハロゲン化銀カラー写真感光材料を彩色現像することにより、酸化された芳香族一級アミン系カ

ラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジンおよびそれに類する色素が生成し、色画像が形成されることはよく知られている。これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためには、マーピラズロン、シアノアセトフェノン、インダズロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使用される。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められたものはほとんどマーピラズロン類であつた。マーピラズロン系カプラーから形成される色素は、熱、光に対する堅牢性が優れているが、 $\lambda_{300\text{nm}}$ 付近に不要吸収が存在するため黄色成分を有し、このことが色偏りの原因となつていたことが知られていた。

この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成カプラー骨格として古くから英国特許1,047,612号に記載されたピラゾロベンズイミダゾール骨格、米国特許3,770,447号に記載さ

れたインダゾロン骨格あるいは米国特許3,725,067号に記載された/H-ピラゾロ〔3,2-c〕〔1,2,4〕トリアゾール骨格が提案されている。さらに、最近になつて特願昭58-23434に記載された/H-イミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール骨格、特願昭58-45512に記載された/H-ピラゾロ〔1,5-b〕〔1,2,4〕トリアゾール骨格、特願昭58-14280に記載された/H-ピラゾロ〔1,5-d〕テトラゾール骨格および特願昭58-15354に記載された/H-ピラゾロ〔1,5-b〕ピラゾール骨格等が提案された。

この中で、米国特許3,725,067号、英国特許1,252,418号、英国特許1,334,515号に記載された/H-ピラゾロ〔3,2-c〕〔1,2,4〕トリアゾール型カプラー、および新規なカプラーである特願昭58-23434に記載された/H-イミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール型カプラー、特願昭58-45512に記載された/H-ピラゾロ〔1,5-b〕〔1,

2,4〕トリアゾール型カプラー、特願昭58-14280に記載された/H-ピラゾロ〔1,5-d〕テトラゾール型カプラーおよび特願昭58-15354に記載された/H-ピラゾロ〔1,5-b〕ピラゾール型カプラーから形成されるマゼンタ色素は酢酸エチル、ジブチルフタレート等の溶媒中で、前述の如き黄色成分の不要吸収がないすぐれた吸収特性を示すために、良好な色分離が可能となる。

しかしながら、これらのカプラーのうち、/H-ピラゾロ〔3,2-c〕〔1,2,4〕トリアゾール型カプラーは、発色性が悪いために、感度低下および/あるいは最高色画像濃度の低下をきたすのみならず、該カプラーから形成されるアゾメチン色素の光に対する堅牢性は著しく低く、カラー写真感光材料特に、プリント系カラー写真感光材料の性能を著しく損なうものであつた。また、その他の前記新規な5員-5員縮合含窒素複素環型カプラーでは、その発色性あるいは該カプラーから形成されるアゾメチン色素の光堅牢性は改良

されたものの、カラー感光材料、特にプリント系カラー感光材料に使用するためには一層の改良が望ましいことは自明である。

(発明の目的)

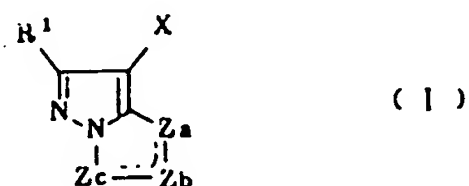
本発明の目的は第一に、発色性の優れた新規な5員-5員縮合含窒素複素環型色画像形成カプラーを含有するハロゲン化銀感光材料を提供することであり、第二に発色性が改良され、形成される色画像の色相および堅牢性が改良されたマゼンタ色画像形成カプラーを含有するハロゲン化銀感光材料を提供することであり、第三に色分離あるいは色再現の良好で、特に光に対する色画像堅牢性の改良されたハロゲン化銀カラー感光材料を提供することである。

(発明の構成)

本発明の諸目的は、5員-5員縮合含窒素複素環型色画像形成カプラーのカップリング活性位が、少なくとも1つの芳香原子を有するカルボン酸アミドの窒素原子で置換された色画像形成カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀感光材

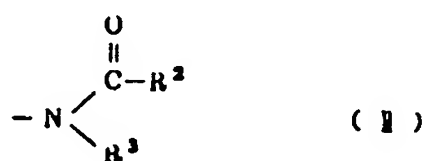
料によつて達成された。

本発明に用いて有効な5員-5員縮合含窒素複素環型色画像形成カプラー(以下、「5,5Nヘテロ環カプラー」という。)は、ピラゾール環の1-および5-位にさらに少くとも1つの窒素を含有する5員環が縮合した骨格を有し、かつ、そのカップリング活性位が、少くとも1つの芳香原子を含有するN-無置換のあるいはN-置換された第一カルボン酸アミド(N-置換基とアシル基とが環状構造を有してもよく、イミドも含む)の窒素で置換された構造を有する色画像形成カプラーである。好ましくは、5,5Nヘテロ環カプラーは、次の一般式(1)で表わされる。



但し、Xは一般式(2)で表わされるカップリング離脱基を表わし、H¹は水素原子または任意

の置換基を表わす。Z a、Z bおよびZ cは独立に、メチン、置換メチン、メチレン、置換メチレン、=N-または-NH-のいずれかを表わし、Z a-Z b結合とZ b-Z c結合のうち一方は二重結合であり、他方は単結合である。さらに、R¹またはXで2量体以上の多量体を形成してもよい。また、Z a、Z bあるいはZ cが置換メチンであるときは、その置換メチンで2量体以上の多量体を形成してもよい。

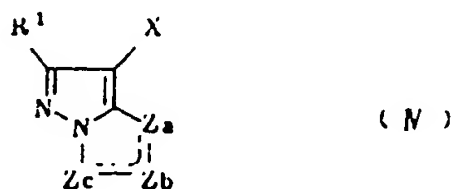


ただし、R²は少なくとも一つの非素原子で置換された直鎖の枝分れのまたは環状のアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表わす。R³は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、

メチン、置換メチン、=N-または-NH-のいずれかを表わし、Z a-Z b結合とZ b-Z c結合のうち一方は二重結合であり、他方は単結合である。さらに、R¹またはXで2量体以上の多量体を形成してもよい。また、Z a、Z bあるいはZ cが置換メチンであるときは、その置換メチンで2量体以上の多量体を形成してもよい。

一般式(III)で表わされる、 γ 、 γ -Nヘテロ環カブラーは、主として最大の波長が500~580 nmにあり、黄色の不安吸収が少く、長波側の吸収のスロビキが少く、堅牢な色素を、芳香族硝ノ酸アミン現像主薬の酸化生成物との発色効率のよいカップリング反応により与えることができる。

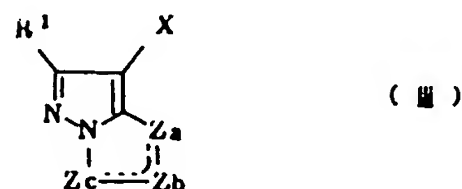
本発明に使用してさらに好ましい γ 、 γ -Nヘテロ環カブラーは、次の一般式(IV)で表わされる。



アルコキシカルバニル基、アリールオキシカルボニル基を表わす。また、R²とR³が互いに結合し、酸素原子とともに5員もしくは6員環を形成してもよい。この5員もしくは6員環はさらにベンゼン環、複素環と融合してもよい。

一般式(I)で表わされる γ 、 γ -Nヘテロ環カブラーは、従来公用の γ -ピラゾロン系カブラーと比較して、黄色の副吸収成分が少く、色分離の良い色素を、良好な発色効率で与える。

本発明で使用するのにより好ましい γ 、 γ -Nヘテロ環カブラーは、次の一般式(II)で表わされる。



但し、Xは前記一般式(II)で表わされるカップリング離脱基を表わし、R¹は水素原子または置換基を表わす。Z a、Z bおよびZ cは独立に

但し、Xは前記一般式(V)で表わされるカップリング離脱基を表わし、R¹は水素原子または置換基を表わす。Z a、Z bおよびZ cは独立にメチン、置換メチン、=N-または-NH-のいずれかを表わし、Z a-Z b結合とZ b-Z c結合のうち一方は二重結合であり、他方は単結合である。さらに、R¹またはXで2量体以上の多量体を形成してもよい。また、Z a、Z bあるいはZ cが置換メチンであるときは、その置換メチンで2量体以上の多量体を形成してもよい。



R⁴は少なくとも一つの非素原子で置換されたアルキル基(好ましくは炭素数1~36のアルキル基で、例えば、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ヘptaフルオロプロピル基、1,1,2,2,3,3,4,4-オクタフルオロブ

テル基、ペンタデカフルオロヘプテル基、1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ヘキサデカフルオクテル基、および非炭素原子以外のハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アリール基、ヘテロ環基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルフアモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基でさらに置換されてもよいアルキル基等)、少なくとも一つの非炭素原子で置換されたアリール基(好ましくは炭素数6~32のアリール基で、例えば、2-フルオロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基および上記アルキル基のところで述べた置換基でさらに置換されてもよいアリール基等)および少な

くとも一つの非炭素原子で置換されたヘテロ環基(上記アルキル基のところで述べた置換基でさらに置換されていてもよい)を表わす。

R⁵は水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~22のアルキル基で、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、及びハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、イミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルフアモイル基、アルキルオキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基で置換されたアルキル基等)、アリール基(好ましくは、炭素数6~32のアリール基で例えば、フェニル基、ナフチル基及び上記アルキル基の所で述べた置換基が置換されてもよいアリール基等)、ヘテ

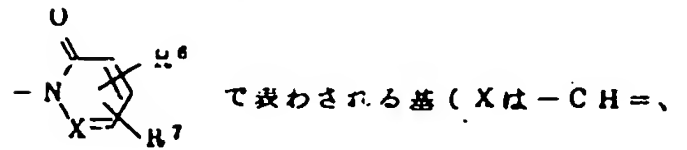
ロ環基(例えば2-ピリジル基、2-キノリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、等)、アシル基(例えばアセチル基、プロパノイル基、ヘキサノイル基、トリフルオロアセチル基、ヘプタフルオロプロパノイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、ペンタクロロフェニル基、2-フランカルボニル基、2-キノリンカルボニル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ヘキサンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、ナフタレンスルホニル基、および前記アルキル基の所で述べた置換基で置換されてもよいアルカンスルホニル基、アリールスルホニル基等)、カルバモイル基(例えばN-メチルカルバモイル基、N-ドデシルカルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、及び、前記アルキル基のところで述べた置換基で置換されてもよいN-アルキルカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N,N-ジアリールカルバモイル

基、等)、スルフアモイル基(例えば、N-メチルメチルスルフアモイル基、N-1-オクタニルスルホニル基、N-フェニルスルフアモイル基、N,N-ジエチルスルフアモイル基、及び前記アルキル基のところで述べた置換基で置換されていてもよいN-アルキルスルフアモイル基、N,N-ジアリールスルフアモイル基、N-アリールスルフアモイル基、N,N-ジアリールスルフアモイル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、及び前記アルキル基のところで述べた置換基で置換されてもよいアルコキシカルボニル基、等)およびアリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基、1-ナフトキシカルボニル基および前記アルキル基のところで述べた置換基で置換されてもよいアリールオキシカルボニル基、等)を表わす。

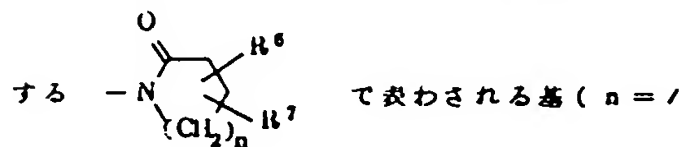
また、R⁴とR⁵が互いに結合し、窒素原子とともに形成される5員もしくは6員環については、

例えば、環上または環に結合した置換基上に少なくとも一つの弗素原子を有する環状イミド基（例えば、3,4-ジフルオロ-N-コハク酸イミド基、テトラフルオロ-N-フタルイミド基等、および上記イミド基に弗素原子以外のハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、水酸基、イミド基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルカンスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルフアモイル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基で置換されてもよいイミド基等）、環上または環に結合した置換基上に少なくとも一つの弗素原子を有する2-N-1,4-ジオキソ-3-(2H)-オキソ-1,4-ベンゾイソチアゾリル基（サツカリン）および前記イミド基のところで述べた置換基をさらに

有してもよい2-N-1,4-ジオキソ-3-(2H)-オキソ-1,4-ベンゾイソチアゾリル基、環上または環に結合した置換基上に少なくとも一つの弗素原子を有する



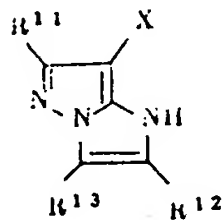
または-N=を表わし、R⁶、R⁷は水素原子、弗素原子または前記イミド基のところで述べた置換基であつてもよく、またR⁶、R⁷で縮合環を形成していてもよい。）および環上または環に結合した置換基上に少なくとも一つの弗素原子を有



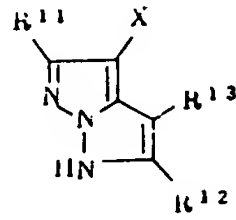
または2で、R⁶、R⁷は水素原子、弗素原子または前記イミド基のところで述べた置換基であつてもよく、またR⁶、R⁷で縮合環を形成しても

よい。例えば、3-フルオロ-2-オキソ-1,4-ピロリジン基等）が挙げられる。

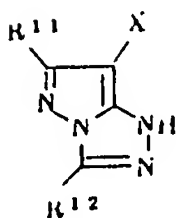
本発明に使用して特に好ましい5,5-Nヘテロ環カプラーは、次の一般式（VI）、（VII）、（VIII）、（IX）あるいは（X）で表わされる。



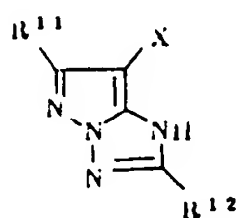
(VI)



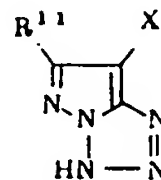
(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

一般式（VI）、（VII）、（VIII）、（IX）および（X）において好ましくは、R¹¹、R¹²、R¹³は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、スルホニルオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、イミド基、スルフアモイルアミノ基、カルバモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アシル基、スルフアモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、アルコキシカルボニル基、

アリールオキシカルボニル基を表わし、Xは水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子もしくは酸素原子を介してカップリング位の炭素と結合する基でカップリング離脱する基を表わす。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} またはXは2価の基となりビス体を形成してもよい。

また、一般式(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)および(X)であらわされるカブラー基がポリマーの主鎖または側鎖に存在するポリマーカブラーの形でもよく、特に一般式であらわされる部分を有するビニル単量体から導かれるポリマーは好ましく、この場合 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、Xがビニル基をあらわすか、連結基をあらわす。

さらに詳しくは、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、等)、アルキル基(例えば、メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、アリル基、2-ドデシルオキシエチル基、3-フェノキシプロピル基、

シ基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 α -(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、 γ -(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、 α -(4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)フェノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ基、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-5-(α -(3-1-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)アニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基、等)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド基、3-ベンジルヒダントイニル基、4-(2-エチルヘキサノイルアミノ)フタルイミド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デ

2-ヘキシルスルホニル-エチル基、シクロペンチル基、ベンジル基、等)、アリール基(例えば、フェニル基、4-1-ブチルフェニル基、2,4-ジ-1-アミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルオキシエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-1-ブチルフェノキシ基、等)、ヘテロ環オキシ基(例えば、2-ベンズイミダゾリルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ヘキサデカノイルオキシ基、等)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-フェニルカルバモイルオキシ基、N-エチルカルバモイルオキシ基、等)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、等)、スルホニルオキシ基(例えば、ドデシルスルホニルオキ

シルスルファモイルアミノ基、等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基、3-(4-1-ブチルフェノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-3-1-オクチルフェニルチオ基、3-ベンタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、4-テトラデカンアミドフェニルチオ基、等)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、2,4-ジ-1-ブチルフェノキシカルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、2

—メチルオキシ—、—イソブチルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N—エチルカルバモイル基、N,N—ジブチルカルバモイル基、N—(2—ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N—メチル—N—ドデシルカルバモイル基、N—[3—(2,4—ジ—tert—アミルフェノキシ)プロピル]カルバモイル基、等)、アシル基(例えば、アセチル基、(2,4—ジ—tert—アミルフェノキシ)アセチル基、ベンゾイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N—エチルスルファモイル基、N,N—ジプロピルスルファモイル基、N—(2—ドデシルオキシエチル)スルファモイル基、N—エチル—N—ドデシルスルファモイル基、N,N—ジエチルスルファモイル基、等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、等)、スルフィニル基(例えば、オクタンスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、

メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、等)、アリアルコキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、3—ペンタデシルオキシ—カルボニル基、等)を表わす。

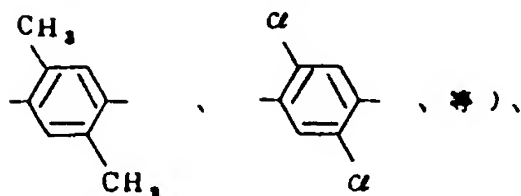
一般式(V)~(X)に於て、Xは一般式(II)で表わされ、好ましくは一般式(V)で表わされる。

一般式(V)のカブラーにおいては、 R^{12} と R^{13} が結合して芳香環ではない5ないし7員の環を形成してもよい。

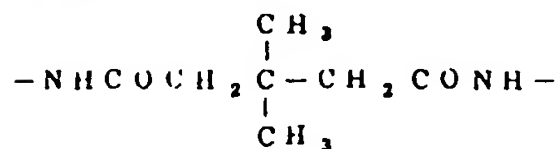
一般式(VI)のカブラーにおいては、 R^{12} と R^{13} が結合して5ないし7員の飽和環、不飽和環または芳香環を形成してもよい。

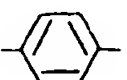
R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} またはXが2価の基となつてビス体を形成する場合、好ましくは R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} は置換または無置換のアルキレン基(例えば、メチレン基、エチレン基、1,10—デシレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、等)、置換または無置換のフェニレン基(例えば、

1,4—フェニレン基、1,3—フェニレン基、



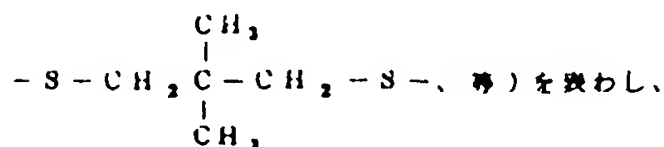
—NHCO— R^{14} —CONH—基(R^{14} は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を表わし、例えば—NHCOCH₂CH₂CONH—、



—NHCO——CONH—、等)、

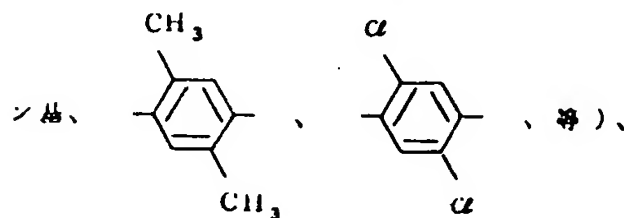
—S— R^{14} —S—基(R^{14} は置換または無置換のアルキレン基を表わし、例えば、

—S—CH₂CH₂—S—、

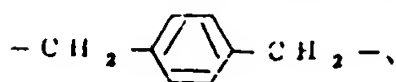


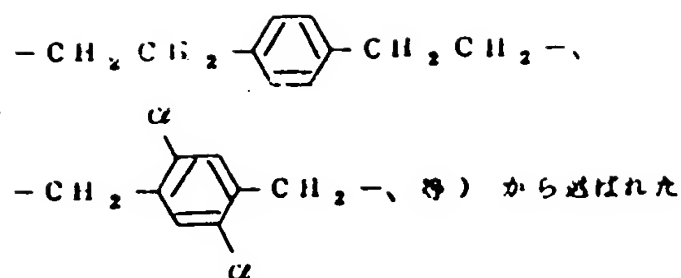
Xは上記1価の基を適当なところで2価の基にしたものを表わす。

一般式(V)、(VI)、(VII)、(X)および(X)であらわされるものがビニル単量体に含まれる場合の R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、Xであらわされる連結基は、アルキレン基(置換または無置換のアルキレン基で、例えば、メチレン基、エチレン基、1,10—デシレン基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、等)、フェニレン基(置換または無置換のフェニレン基で、例えば、1,4—フェニレン基、1,3—フェニレン



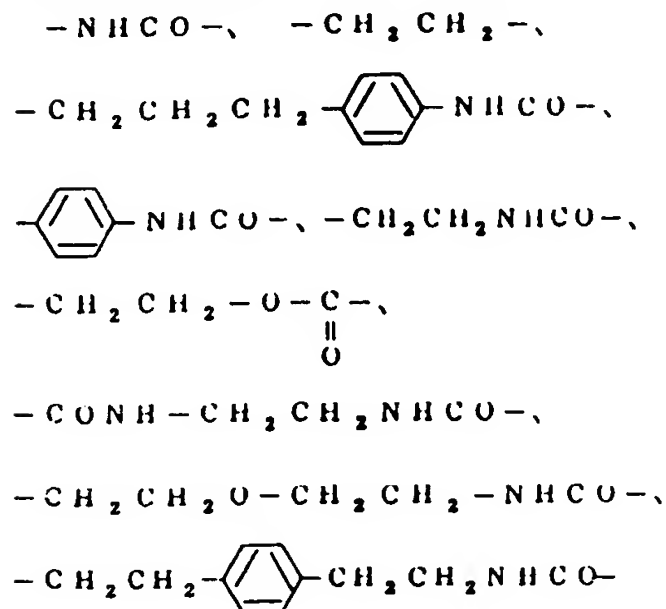
—NHCO—、—CONH—、—O—、—OCO—およびアラキレン基(例えば、





ものを組合せて成立する基を含む。

好ましい連結基としては以下のものがある。



らのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、*n*-ブチルアクリルアミド、*i*-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、*iso*-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレートおよび β -ヒドロキシメタクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオレートおよびビニルラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエタ

なおビニル基は一般式(V)、(VI)、(VII)、(IX)または(X)で表わされるもの以外に置換基をとつてもよく、好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または炭素数1~4個の低級アルキル基(例えばメチル基、エチル基)を表わす。

一般式(V)、(VI)、(VII)、(IX)または(X)で表わされるカプラーのうち、該カプラーから形成される色素の堅牢性の観点から好ましいものは、一般式(V)、(VI)、(IX)または(X)で表わされるものである。就中、(VI)および(X)が前述観点から特に好ましい。

一般式(V)、(VI)、(VII)、(IX)または(X)であらわされるものを含む単量体は芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体と共重合ポリマーを作つてもよい。

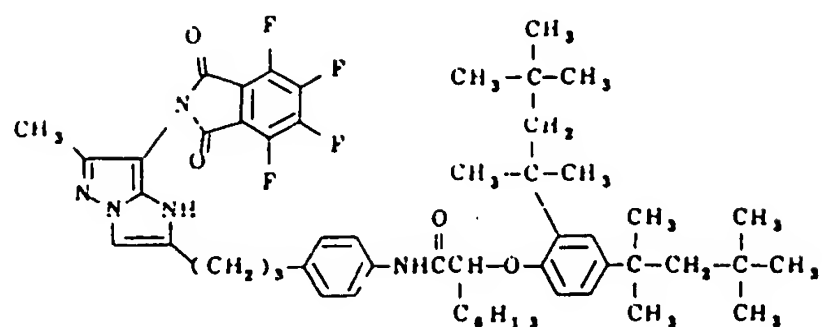
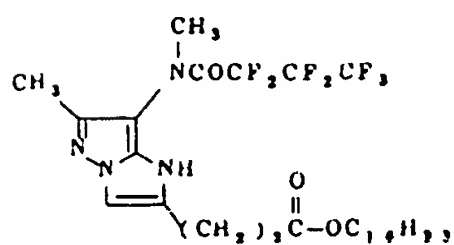
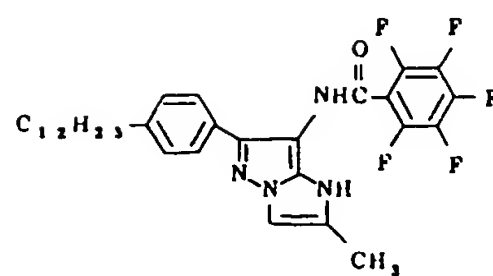
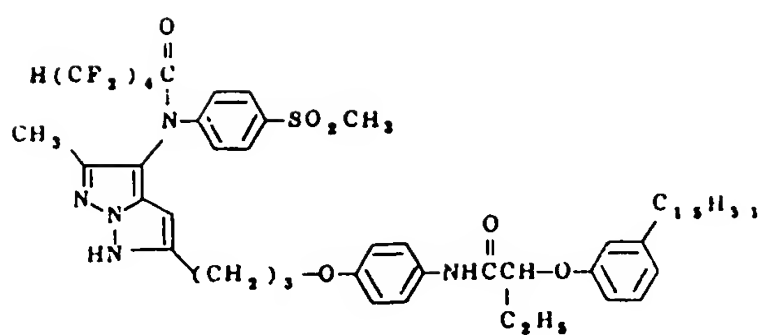
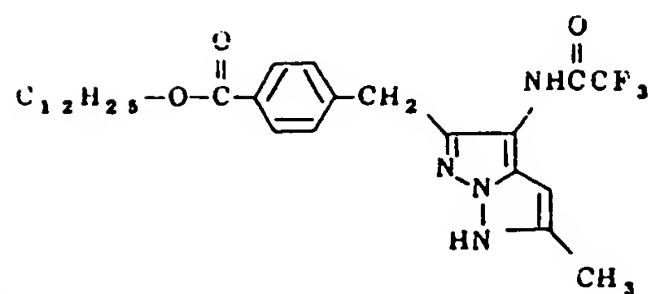
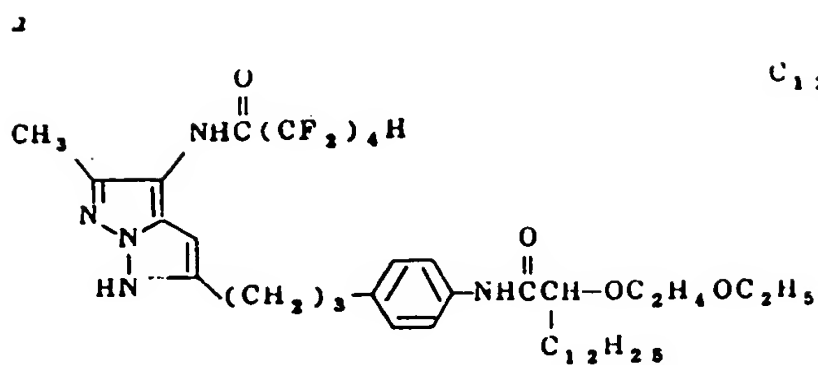
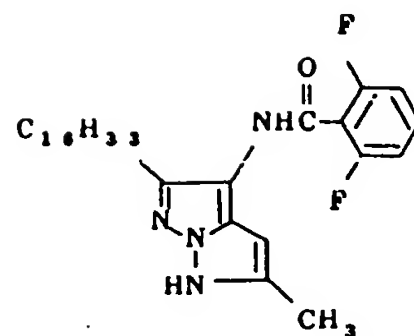
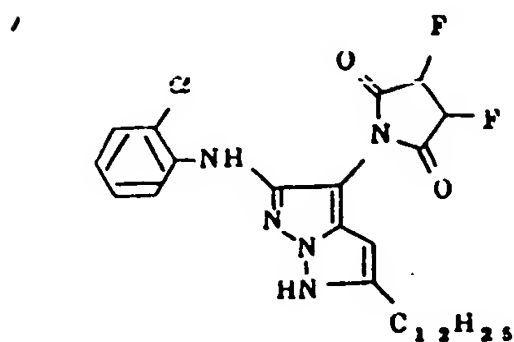
芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン様単量体としてはアクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 α -アルファクリル酸(例えばメタクリル酸など)およびこれ

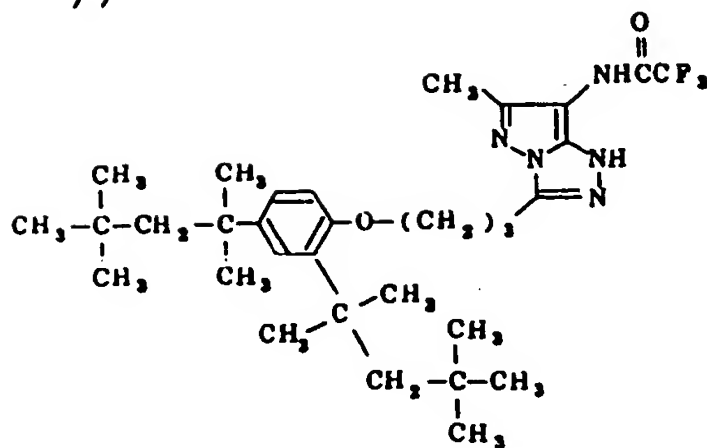
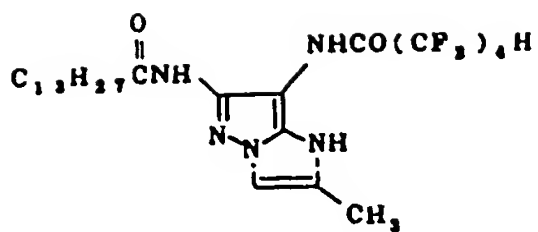
ルエーテル)、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、*N*-ビニル- γ -ピロリドン、*N*-ビニルピリジン、および γ -および ϵ -ビニルピリジン等がある。ここで使用する非発色性エチレン様不飽和単量体は2種以上を一括に使用することもできる。例えば*n*-ブチルアクリレートとメチルアクリレート、スチレンとメタクリル酸、メタクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

ポリマーカラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性単量体カプラーと共重合させるための非発色性エチレン様不飽和単量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質例えば溶解性、写真コロイド組成物の結合剤例えばゼラチンとの相溶性、その可撓性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

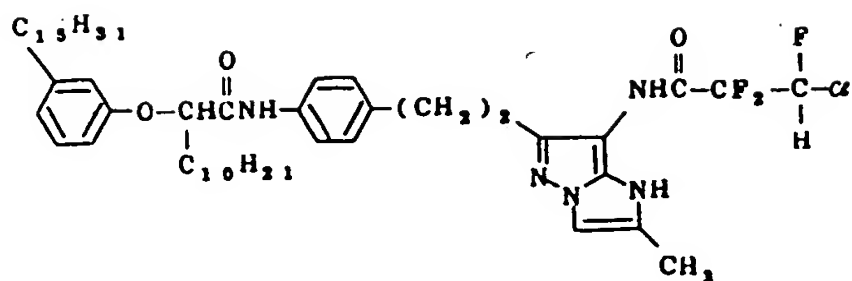
本発明に用いられるポリマーカプラーは水可溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマーカプラーラテックスが好ましい。

以下に本発明にかかる代表的なマゼンタカブラ
 の具体例を示すが、これらによつて限定される
 ものではない。

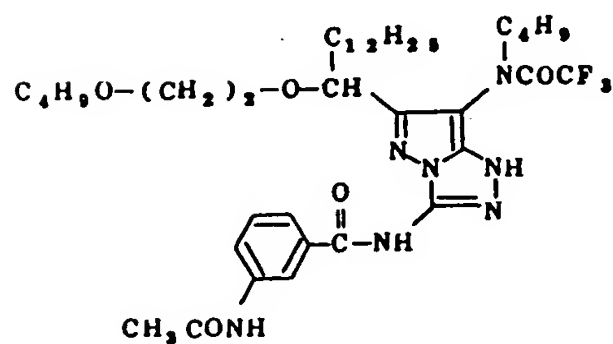




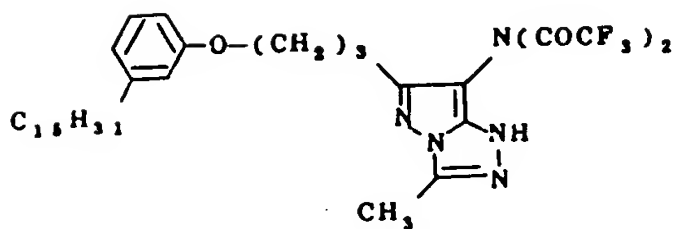
10



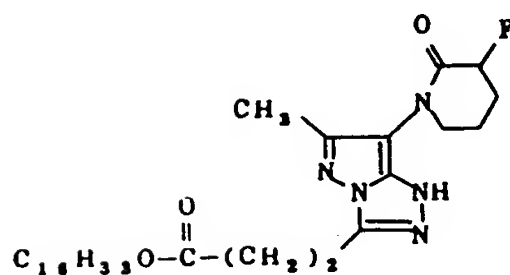
12



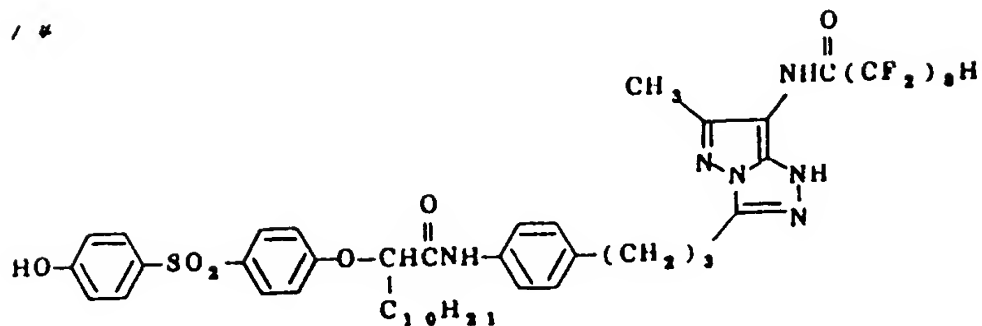
13



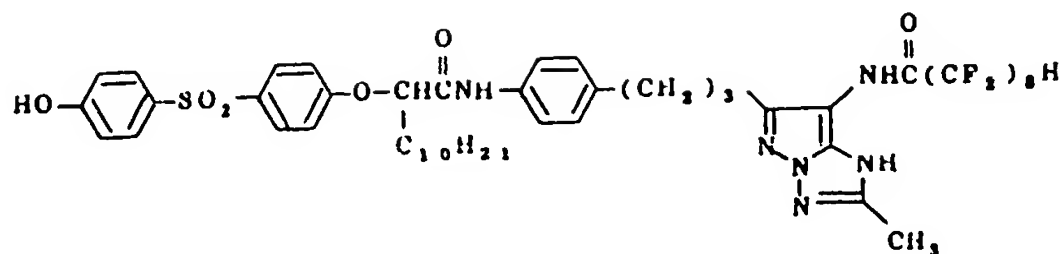
15



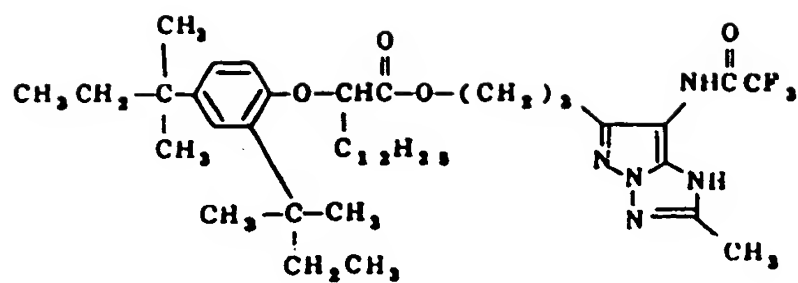
14



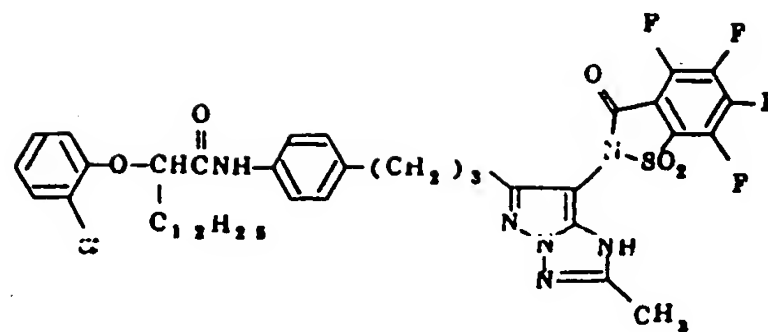
16



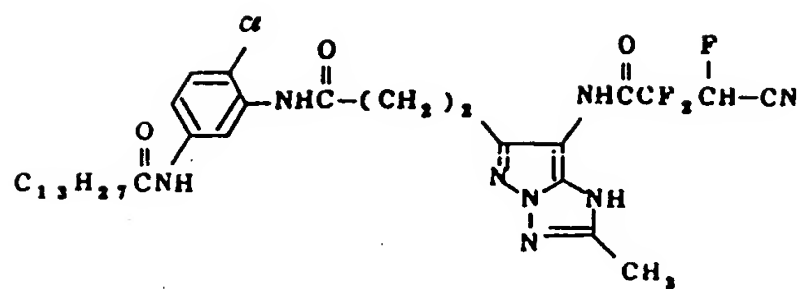
17



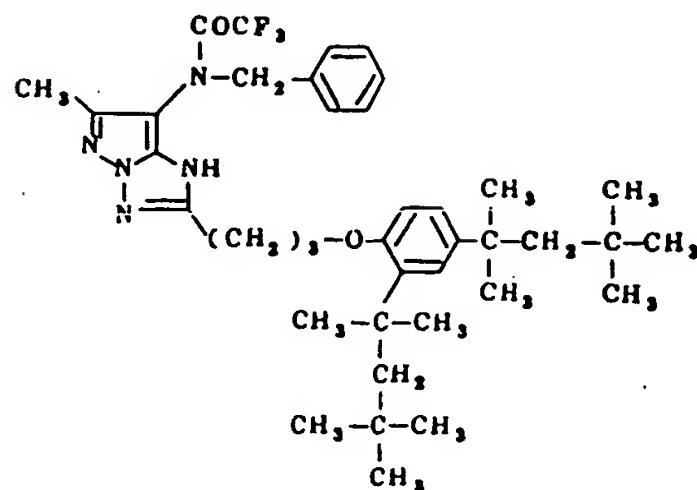
19



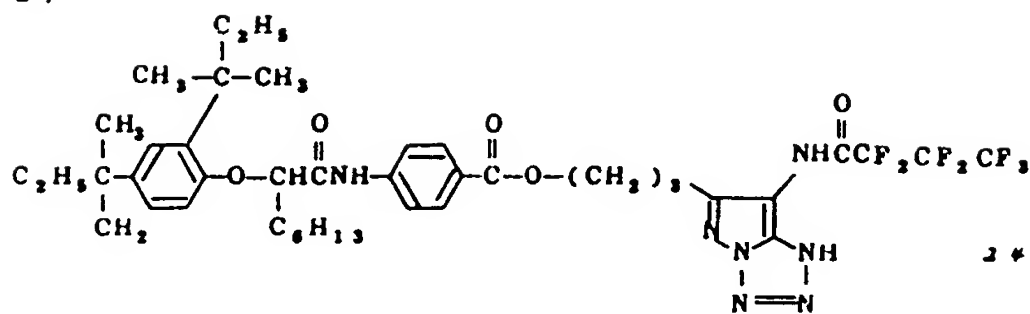
18



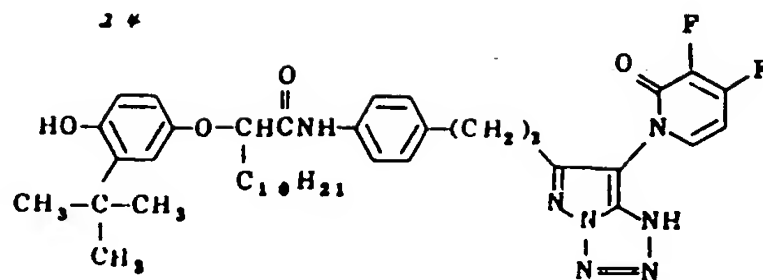
20



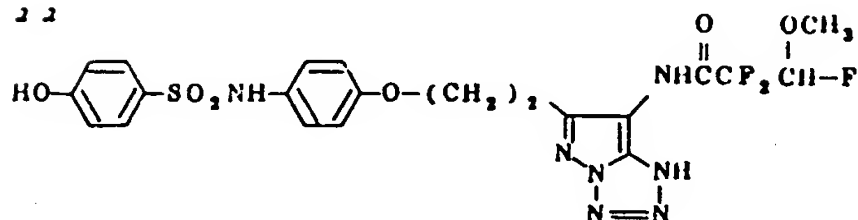
21



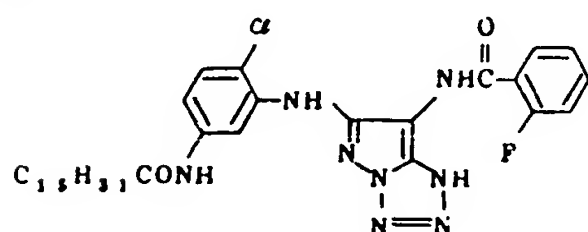
24



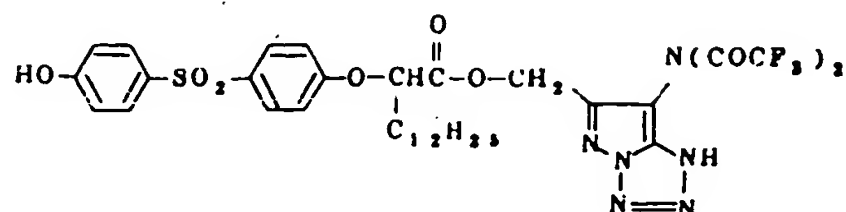
22



23



25

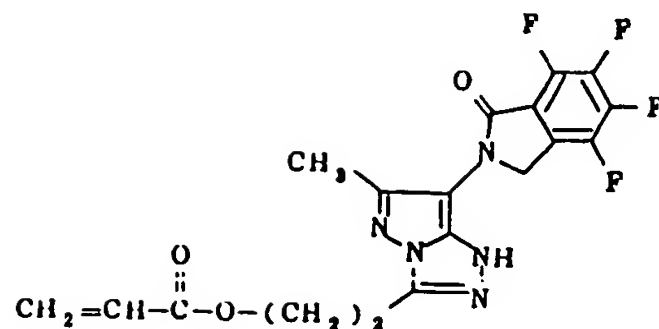
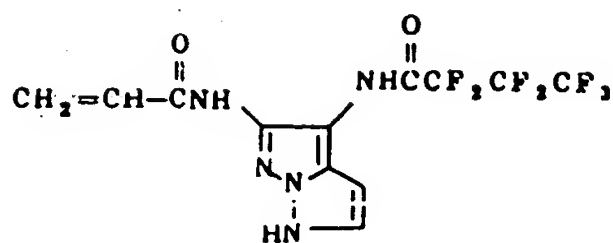


以下はポリマーカプラー用単量体の例である。

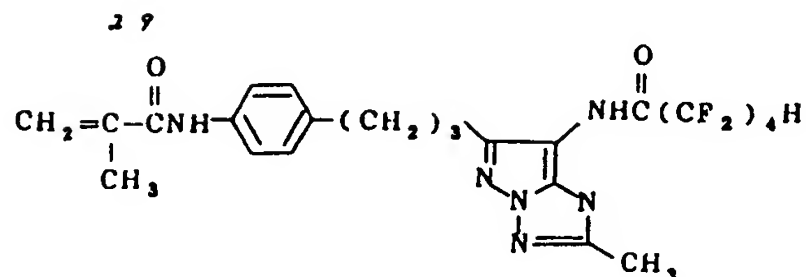
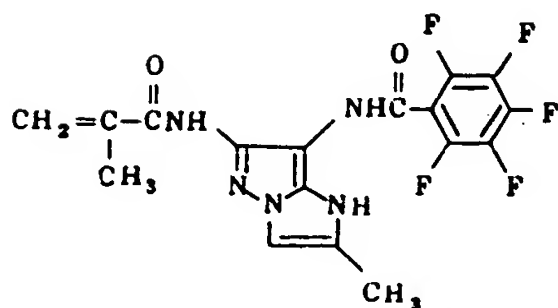
28

特開昭60-140241(12)

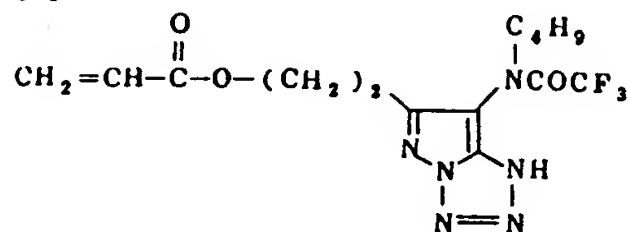
26



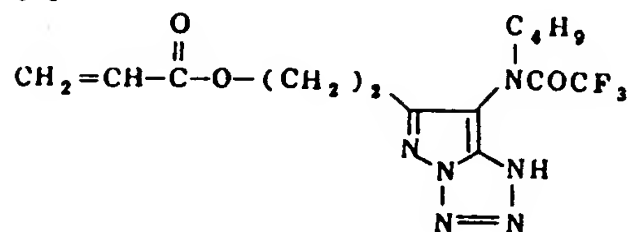
27



29



30



合成例 1

3-[3-{2-(2,4-ジ-tert-ブ
ミルフェノキシ)テトラデカノイルオキシ}プロ
ピル]-2-メチル-7-トリフルオロアセ
トアミド-1H-ピラゾロ[1,5-b][1,2,4]
トリアゾールの合成(例示カプラー/
7)

15.0gの3-[3-{2-(2,4-ジ-
tert-ブミルフェノキシ)テトラデカノイル
オキシ}プロピル]-2-メチル-1H-ピラゾ
ロ[1,5-b][1,2,4]トリアゾールを
100mlの酢酸中に加え、室温で攪拌した。これに
亜硝酸イソアミル2.81gの酢酸溶液(10ml)
を10分間かけて滴下し、さらに1時間攪拌した。
この反応混合物を水1.6ℓに注いで攪拌し、析
出した沈殿をろ取し、水1ℓで洗浄した。塩化カ
ルシウムを入れた真空デシケーター中で乾燥し、
7-ニトロソ中間体15.3g(98%)を乳白
色の粉末として得た。

得られた7-ニトロソ中間体15.3gをエタ

ノール190mlに溶解し、窒素気流下に加熱攪拌
し、還流状態にした。これに塩化第一スズ22.
3gの濃塩酸溶液(45ml)を10分間で滴下し
た。滴下終了後、反応混合物を室温まで冷却して
から水600mlに注いだ。酢酸エチルで抽出し、
無水硫酸マグネシウム上で乾燥したのち濃縮乾固
して赤褐色粉末の7-アミノ中間体粗生成物21
gを得た。

この7-アミノ中間体粗生成物21gをピリジ
ン130ml中に加え、窒素気流下で氷浴で冷却し
ながら攪拌した。これに無水トリフルオロ酢酸/
2.3gを滴下し、さらに10分間攪拌した。こ
の反応混合物を水0.8ℓに注ぎ、酢酸エチルで
抽出した。有機層を2N塩酸と飽和食塩水で洗浄
したのち無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮
した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー
(シリカゲル400g、溶媒クロロホルム:メ
タノール=70:1)で分取し、析出液を濃縮乾
固して、11.7g(7-ニトロソ中間体を基準
にして68%)のカプラー/7を白色粉末として

得た。

元素分析

理論値 H(8.51%) C(65.46%) N(9.34%)

実験値 H(8.66%) C(65.27%) N(9.47%)

合成例 2

3-〔3-〔4-〔2-〔4-〔4-ベンジル
オキシフェニルスルホニル〕フェノキシ〕ドデ
カンアミド〕フェニル〕プロピル〕-7-ヘキ
サデカフルオロノナンアミド-6-メチル-1
H-ピラゾロ〔3,2-c〕〔1,2,4〕ト
リアゾールの合成(例示カプラー/4)
6-メチル-3-〔3-〔4-〔2-〔4-
〔4-ベンジルオキシフェニルスルホニル〕フェ
ノキシ〕ドデカンアミド〕フェニル〕プロピル
-1H-ピラゾロ〔3,2-c〕〔1,2,4〕ト
リアゾール38.8gを200mlの酢酸中に加
え、攪拌して懸濁させた。これに、室温で亜硝酸
イソアミル5.86gの酢酸溶液(40ml)を1
0分間で滴下した。1.5時間攪拌を続けたのち、
水38に注ぎ、よく攪拌した。析出した沈澱を伊

収し、水38で洗浄のち、塩化カルシウムのは
いつた真空デシケーター中で乾燥し、7-ニトロ
ソ中間体39.0g(97%)を乳白色の末と
して得た。

7-ニトロソ中間体7.2gをエタノール80
mlに溶解し、窒素気流下に加熱攪拌して還流状態
にした。これに、塩化第一スズ8.5gの濃塩酸
溶液(15ml)を滴下した。滴下終了後、室温ま
で冷却して水350mlに注ぎ、酢酸エチルで抽出
した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥し
たのち、濃縮乾固して7-アミノ中間体粗生成物
10gを暗褐色の粉末として得た。

この7-アミノ中間体粗生成物10gをピリジ
ン50ml中に加え、窒素気流下に水浴で冷却しな
がら攪拌した。これに、塩化ヘキサデカフルオロ
ノナノイル5.38gを滴下し、さらに1時間攪
拌した。この反応混合物を水500mlに注ぎ、酢
酸エチルで抽出した。有機層を水で洗浄したのち、
無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。濃縮後、シ
リカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル

300g、溶媒クロロホルム：メタノール=10
0：1)で分取し、溶出液を濃縮乾固して7.1
g(7-ニトロソ中間体を基準にして65%)の
カプラー/4のベンジル体を得た。これをテトラ
ヒドロフラン60mlに溶解し、1.0gの10%
パラジウム-炭素の共存下、60°C、50気圧
の条件で16時間攪拌した。触媒を伊過して除き、
濃縮した。これをシリカゲルカラムクロマトグラ
フィー(シリカゲル100g、溶媒クロロホルム：
メタノール=50：1)で分取し、溶出液を濃縮
乾固して5.3g(81%)のカプラー/4を白
色粉末として得た。

元素分析

理論値 H(4.29%) C(50.00%) N(7.44%)

実験値 H(4.32%) C(49.79%) N(7.41%)

本発明のカプラーを用いて作られた感光材料の
写真感光層にはその他の色画像形成カプラー、即
ち、発色現像処理において芳香族/叔アミン現像
薬(例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミ
ノフェノール誘導体など)との酸化カップリング

によつて発色しうる化合物を併せて用いてもよい。
例えばマゼンタカプラーとして、3-ピラゾロン
カプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、
シアノアセチルクロマロンカプラー、開鎖アシルア
セトニトリルカプラー等があり、イエローカプラー
として、アシルアセトアミドカプラー(例えば
ベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセト
アニリド類)、等があり、シアンカプラーとして、
ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等
がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基
とよばれる疎水基を有する非拡散性のもの、また
はポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、
銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどち
らでもよい。又、色補正の効果をもつカラーカ
プラー、あるいは現像液とともに現像抑制剤を
放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)で
あつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反
応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出す
る無発色DIRカップリング化合物を含んでもよ

い。

D I R カプラー以外に現像にともなつて現像抑制剤を放出する化合物を感光材料中に含んでもよい。上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なる層以上に添加することも、もちろん差支えない。

天然色カラー写真として使用する発色剤は、中間調の灰色をもあたえるように組合わせて選ぶと都合がよい。シアン発色剤から形成されるシアン染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480nmの間であることが好ましい。

本発明は、カラーネガフィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルム、スライド用カラーリバーサルフィルム、映画用カラーリバーサルフィルム、TV用カラーリバーサルフィルム等の一般の

一をそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合せをとることもできる。

本発明は、同一感色性を持ち感度の異なる少なくとも二つの乳剤層を有する感光材料に使用すると、感度の向上に特に有利である。この理由は、英国特許第923,045号に記載されている説明が参考となろう。さらにまた、同一感色性を持ち感度の異なる少なくとも三つの乳剤層を有する感光材料においても、本発明のカプラーを使用して、高感度でかつ色分離の良好な感光材料を得ることができる。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法たとえば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。たとえばフタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エステル(ジフェニルフオスフェート、トリフェニルフオスフェート、トリクレシルフオスフェート、ジオクチルブチルフオスフェート)、クエン酸エステル(たとえばアセチルクエン酸トリブチル)、安

ハロゲン化銀カラー感光材料に用いることができる。特に、感率性と高画質を要求されるカラーペーパーやカラーネガフィルム、各種のカラーリバーサルフィルムに利用すると、色再現性の改良、感度向上、色画像の感率化に顕著な効果が得られる。

本発明は、白黒感光材料にも応用できる。特に三色カプラー混合方式を用いる白黒感光材料に応用できる。三色カプラー混合方式は、Research Disclosure 1712などに詳細な説明がある。この方式は、例えばX線フィルムに利用すると、良好な黒および灰色の画像が得られる。

本発明は、支持体上に少なくとも二つの異なる分光感度を有する多層多色写真材料にも適用できる。多層天然色写真材料は、通常、支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、及び青感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に応じて任意に選べる。赤感性乳剤層にシアン形成カプラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カプラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カプラー

安息香酸エステル(たとえば安息香酸オクチル)、アルキルアミド(たとえばジエチルラウリルアミド)、脂肪酸エステル類(たとえばジブトキシエチルサクシネート、ジオクチルアゼレート)、トリメシン酸エステル類(たとえばトリメシン酸トリブチル)など、または沸点約30°C乃至150°Cの有機溶媒、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチルのごとき低級アルキルアセテート、フロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とを混合して用いてもよい。また特公昭51-39,853号、特開昭51-59,943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸のごとき酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入することもできる。

本発明の乳剤の結合剤または保護コロイドとしては、

ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルローズ硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ澱粉誘導体などの澱粉誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤中にはハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれを用いてもよい。好ましいハロゲン化銀は1モル以下沃臭化銀を含む沃臭化銀である。特に好ましいのは2モルから12モルまでの沃臭化銀を含む沃

臭化銀である。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合は粒子直径、立方体粒子の場合は稜長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表わす）は特に問わないが3 μ 以下が好ましい。

粒子サイズ分布はせまくても広くてもいずれでもよい。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体のような規則的（regular）な結晶体を有するものでもよく、また球状、板状などのような変則的（irregular）な結晶形をもつもの、あるいはこれらの結晶形の複合形をもつものでもよい。種々の結晶形の粒子の混合から成つてもよい。

また長さ／厚みの値が5以上の粒子形をもつハロゲン粒子が全投影面積の30%以上しめるようなハロゲン化銀乳剤も好ましく用いられる。

ハロゲン化銀粒子は内部と表層とが異なる相をもつていても、均一な相から成つていてもよい。

また倍像が主として表面に形成されるような粒子でもよく、粒子内部に主として形成されるような粒子であつてもよい。

本発明に用いられる写真乳剤はP. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生

成される液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロール・ダブルジェット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤がえられる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常は化学増感される。化学増感のためには、例えばH. Frieser 編 Die Grundlagen der Photographischen Prozess mit Silberhalogeniden (Akademische Verlagsgesellschaft, 1968) 673~734頁に記載の方法を用いることができる。

すなわち、活性ゼラチンや銀と反応しうる物質

を含む化合物（例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、メルカプト化合物類、ローダニン類）を用いる従来増感法；還元性物質（例えば、銅一すず塩、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物）を用いる還元増感法；貴金属化合物（例えば、金錯塩のほか Pt、Ir、Pd などの周期律表Ⅵ族の金属の錯塩）を用いる貴金属増感法などを単独または組合せて用いることができる。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類たとえばベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、トリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ベンズイミダゾール類（特にニトロまたはハロゲン置換体）；ヘテロ環メルカプト化合物類たとえばメルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、

またはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、ゾーピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明を用いて作られた写真感光材料には写真乳剤層その他の親水性コロイド層に寸法安定性の改良などの目的で、水不溶または難溶性合成ポリマーの分散物を含むことができる。たとえばアルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アルコキシアルキルアクリレート、アルコキシアルキルメタクリレート、クリシジルアクリレート、クリシジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルエステル（たとえば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン、スチレンなどの単独もしくは組合せ、またはこれらとアクリル酸、メタアクリル酸、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸、アクリレート、ヒドロキシアルキルメタクリレート、スルフォアルキル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸などとの組合せを

メルカプトチアゾール類（特にノーフエニルソーメルカプトチアゾール）、メルカプトピリミジン類；カルボキシル基やスルホン基などの水溶性基を有する上記のヘテロ環メルカプト化合物類；チオケト化合物たとえばオキサゾリンチオン；アザインデン類たとえばテトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1,3,3a,7）テトラアザインデン類）；ベンゼンチオスルホン酸類；ベンゼンスルフィン酸；などのようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

本発明を用いて作られた感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止および写真特性改良（たとえば現像促進、硬膜化、増感）など種々の目的で種々の界面活性剤を含んでもよい。

本発明を用いて作られた写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、例えばポリアルキレンオキシド

単量体成分とするポリマーを用いることができる。

本発明を用いて作られる写真乳剤から成る層の写真処理には、例えばリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）/76号第28〜30頁（RD-7643）に記載されているような、公知の方法及び公知の処理液のいずれをも適用することができる。この写真処理は、目的に応じて、あるいは色像を形成する写真処理（カラー写真処理）のいずれでもつてもよい。処理温度は普通18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃を超える温度としてもよい。

現像処理の特殊な形式として、現像主薬を感光材料中、たとえば乳剤層中に含み、感光材料をアルカリ水溶液中で処理して現像を行なわせる方法を用いてもよい。現像主薬のうち、疎水性のものはリサーチディスクロージャー/69号（RD-6928）、米国特許2,739,890号、英国特許第813,253号又は西独特許第1,547,763号などに記載の種々の方法で乳剤

層中に含ませることができる。このような現像処理は、チオシアン酸塩による銀塩安定化処理と組合せてもよい。

定着液としては一般に用いられる組成のものを用いることができる。定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩のほか、定着剤としての効果が知られている有機硫黄化合物を用いることができる。定着液には硬膜剤として水溶性アルミニウム塩を含んでもよい。

色素像を形成する場合には常法が適用できる。たとえば、ネガポジ法(例えば"Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers", 6/巻(1953年)、667~701頁に記載されている)；

カラー現像液は、一般に発色現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一級芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類(例えば4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエ

チルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなど)を用いることができる。

カラー現像液はそのほかpH緩衝剤、現像抑制剤ないしカブリ防止剤などを含むことができる。また必要に応じて、硬水軟化剤、保恒剤、有機溶剤、現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、かぶらせ剤、補助現像薬、粘性付与剤、ポリカルボン酸系キレート剤、酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常、漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし、個別に行なわれてもよい。漂白剤としては鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅲ)、クロム(VI)、銅(Ⅱ)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニ

トロソ化合物などが用いられる。

たとえばフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄(Ⅲ)またはコバルト(Ⅲ)の有機錯塩、たとえばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)ナトリウムおよびエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その他によつて分光増感されてよい。

これらの増感色素は常法に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

本発明は支持体上に少なくとも2つの異なる分

光感度を有する多層多色写真材料にも適用できる。

多層天然色写真材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層、および青感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に応じて任意にえらべる。赤感性乳剤層にシアン形成カプラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カプラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カプラーをそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合せをとることもできる。

本発明を用いて作られた写真感光材料には、写真乳剤層その他の親水性コロイド層に無機または有機の硬膜剤を含有してよい。例えばクロム塩(クロム明ばん、酢酸クロムなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど)、N-メチロール化合物(ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど)、シオキサン誘導体(2,3-ジヒドロキシジオキサンなど)、活性ビニル化合物(1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン、1,3-ビニルスルホニル-

2-プロパノールなど)、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-8-トリアジンなど)、ムコハロゲン酸類(ムコクロル酸、ムコフエノキシクロル酸など)、などを単独または組合わせて用いることができる。

本発明を用いて作られた感光材料において、親水性コロイド層に染料や紫外線吸収剤などが含まれる場合に、それらはカチオン性ポリマーなどによつて媒染されてもよい。

本発明を用いて作られる感光材料は色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明を用いて作られる感光材料には親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでよい。たとえばアリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物、4-チアゾリドン化合物、ベンゾフェノン化合物、桂皮酸エステル化合物、ブタジエン化合物、ベンゾオキサゾール化合物、さらに紫外線吸収性のポリマーなどを用いることができる。これらの

紫外線吸収剤は上記親水性コロイド層中に固定されてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有してよい。このような染料にはオキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。中でもオキソノール染料；ヘミオキソノール染料及びメロシアニン染料が有用である。

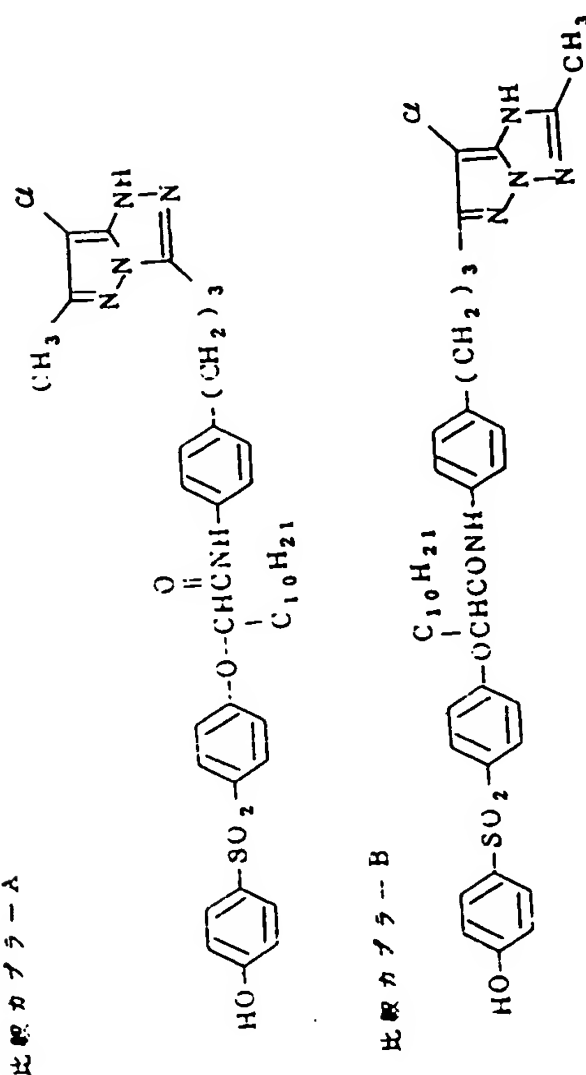
本発明を実施するに際して下記の公知の退色防止剤を併用することもでき、また本発明に用いる色像安定剤は単独または2種以上併用することもできる。公知の退色防止剤としては、ハイドロキノン誘導体、没食子酸誘導体、P-アルコキシフェノール類、P-オキシフェノール誘導体及びビスフェノール類等がある。

実施例 1

試料RAおよびRB；

下記に示す比較カプラーA/5、/9あるいは

B/5、/9にトリオクチルホスフェート20cc、トリクレジルホスフェート5cc、酢酸エチル10ccを加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む10%ゼラチン水溶液100gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を緑感性塩臭化銀乳剤(Br45モル%、Cs55モル%)300g(銀13.5g含有)と混合し、塩布用助剤；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤；2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-8-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し(ゼラチン1g/m²)乾燥した。比較用カプラーAあるいはBを使用して得られた試料を、それぞれ試料RAおよびRBとした。



試料AおよびB；

本発明のカプラー1または6いずれかを2、3、7gを比較カプラーAの代りに用いた以外は上記の試料RAと全く同じ工程で本発明に従った試料1および2を得た。

試料RA、1、Bおよび2のそれぞれを感光計で1,000ルクス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

現像液

ニトリロトリ酢酸・3Na	2.0g
ベンジルアルコール	15ml
ジエチレングリコール	10ml
Na ₂ SO ₃	2.0g
KBr	0.5g
ヒドロキシアルミニウム硫酸塩	3.0g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-(メタンサルホンアミド)エチル)-p-フエニルジアミン・硫酸塩	5.0g
Na ₂ CO ₃ (水塩)	30g

定し、褪色に基づく濃度差ΔDの結果も表1に示した。

表1

試料	カプラー	相対感度 ¹⁾	Dmax	褪色ΔD
1 (本発明)	14	52	3.50	0.90
RA (比較用)	A	100	3.34	1.08
2 (本発明)	16	47	3.26	0.16
RB (比較用)	B	100	3.02	0.40

1) かぶり濃度+0.2の濃度を与えるために必要な露光量の相対値であり、試料1および2の標準としてそれぞれ試料RAおよびRBの値を100とした。

表1の結果によれば、本発明のフツ系置換カルボンアミドを離脱基とするカプラーは、比較用の塩基性置換のカプラーに比較して、極めて高感度と高Dmaxを与えるのみならず、光堅牢性に優れたマゼンタ色素を与えることが明らかである。

水を加えて1ℓにする (pH10.1)

漂白定着液

チオ硫酸アンモニウム(70wt%)	150ml
Na ₂ SO ₃	15g
NH ₄ (Fe(EDTA))	55g
EDTA・2Na	4g

水を加えて1ℓにする (pH6.9)

処理工程

	温度	時間
現像液	33°C	3分
漂白定着液	33°C	1分30秒
水洗	28~35°C	3分
乾燥		

処理した後の色素最大濃度(Dmax)をマクベス社の透過濃度計ステータスAAフィルターにて測定し、表1にその結果を示した。

次いで、マゼンタ色素像の形成された各試料の光堅牢性を蛍光灯褪色試験機を用いて比較した。15,000luxの照度で2週間照射して、初濃度が2.0に相当する個所の残存色素濃度を測

実施例 2

実施例1の試料RAの作成において、乳剤として緑感性沃興化銀乳剤(I…6モル%、Br…94モル%)200g(銀9g含有)を用い、比較用カプラーAの代りに表2に記載した本発明のカプラーのいずれかを2/ミリモル用いる以外は実施例1と同様にして試料3~10を作り、同様の処理をして最大濃度を測定した。銀とカプラーのモル比(Ag/cp)はいずれも4であつた。

表2

試料	カプラー	最大濃度
RA	A	2.19
3	2	2.41
4	6	2.49
5	8	2.47
6	12	2.56
7	17	2.62
8	18	2.66
9	22	2.15
10	24	2.63

本発明のカプラーは、高い発色性を示すことが表2より明らかである。

実施例 3

実施例1の比較用マゼンタカプラー(A) / 2gをトリクレジルホスフエート24gおよび酢酸エチル24gに溶解させ、この溶液を1gドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液8gを含むゼラチン溶液80gに乳化分散させた。

次にこの乳化分散物を緑感性の塩臭化銀乳剤(Br70モル%) / 4.5gに混合し、塗布助剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加えた塗布液を表3に示すような層構成のカラー感光材料R-1として使用して比較用のカラー感光材料R-1を得た。

表3

支持体	ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体
第1層	塩臭化銀乳剤(Br80モル%、塗布量: 銀400mg/m ²) ゼラチン(塗布量: 1200mg/m ²)

第2層 塩臭化銀乳剤(Br50モル%・塗布量: (赤感層) 銀300mg/m²)

ゼラチン(塗布量: 1000mg/m²)

シアンカプラー(*1)

(塗布量: 400mg/m²)

カプラー溶媒(*2)

(塗布量: 300mg/m²)

を含む

第3層 ゼラチン(塗布量: 1000mg/m²)
(保護層)

*1) シアンカプラー: 2-(α-(2,4-tert-ペンチルフェノキシ)ブタンアミド-4,6-ジクロロ-5-メチルフェニル

*2) 溶媒: ジブチルフラレート

*3) 紫外線吸収剤: 2-(2-ヒドロキシ-3-sec-ブチル-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール

*4) イエローカプラー: α-ピバロイル-α-(2,4-ジオキソ-5,5'-ジメチル

イエローカプラー(*4)

(塗布量: 300mg/m²)

カプラー溶媒(*5)

(塗布量: 300mg/m²)

を含む

第4層 ゼラチン(塗布量: 1000mg/m²)

中間層

第5層 塩臭化銀乳剤(Br70モル%、塗布量: 銀300mg/m²)

ゼラチン(塗布量: 1000mg/m²)

マゼンタカプラー(比較用A又は表4記載のもの0.3ミリモル/m²)

カプラー溶媒(*6)

(塗布量: 200mg/m²)

第6層 ゼラチン(塗布量: 1200mg/m²)

(中間層) 紫外線吸収剤(*3)

(塗布量: 1000mg/m²)

紫外線吸収溶媒(*2)

(塗布量: 300mg/m²)

を含む

オキサゾリジン-3-イル)-2-クロロ-5-(α-(2,4-ジ-tert-ペンチルフェノキシ)ブタンアミド)アセトアニリド

*5) 溶媒: ジオキシシブチルホスフエート

*6) 溶媒: トリクレジルホスフエート

次に、第3層の塗布液調液に際して、比較用マゼンタカプラーAの代りに、第4に示すような本発明のマゼンタカプラーを使用する以外は全く同様にして、第3層の塗布液を順次調液し、本発明の試料1/1~1/5を作成した。

これらの試料を実施例1と同様に露光・処理し、このようにして色像を形成した各試料のマゼンタ色濃度を測定し、得られた結果を表4に示した。また別の処理済試料を露光灯退色器(2万ルクス)で4週間テストした。その結果を表4に示した。本発明の発色性改良と堅牢性改良の効果は試料でも発現されることが確認された。

表 2

試 料	使用カプラー	Dmax(U)	$\Delta D(2.0)$
R-1 (比較用)	A	1.83	0.83
1/1 (本発明)	14	2.37	0.26
1/2 (")	17	2.62	0.13
1/3 (")	4	2.55	0.13
1/4 (")	7	2.47	0.17
1/5 (")	22	2.58	0.16

すなわち、比較試料R-1および本発明の試料1/1~1/5について、Dmax(U)すなわち最大のマゼンタ濃度を比較すると、試料R-1よりも試料1/1~1/5の方が高い値を与える。

さらに、処理済試料の初濃度2.0における、長期曝光による濃度低下率 $\Delta D(2.0)$ の値も、本発明のカプラーを用いたものの方が小さく、光

0.003モル

カプラーEX-9・銀/モルに対して

0.0006モル

第4層：第2赤感乳剤層

灰臭化銀乳剤(沃化銀：10モル%)・・・

銀塗布量 1.48/m²

増感色素I・・・銀/モルに対して

3×10⁻⁴モル

増感色素II・・・銀/モルに対して

1×10⁻⁴モル

カプラーEX-1・銀/モルに対して

0.002モル

カプラーEX-2・銀/モルに対して

0.02モル

カプラーEX-3・銀/モルに対して

0.0016モル

第5層：中間層

第2層と同じ

第6層：第1緑感乳剤層

灰臭化銀乳剤(沃化銀：4モル%)・・・

感率性が高いことを示す。

実施例 4

ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料試料を作製した。

第1層：ヘレーション防止層

黒色コロイド銀を含むゼラチン層

第2層：中間層

2,5-ジ-1-オクチルハイドロキノンの乳
化分散液を含むゼラチン層

第3層：第1赤感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀：5モル%)・・・

銀塗布量 1.69/m²

増感色素I・・・銀/モルに対して

4.5×10⁻⁴モル

増感色素II・・・銀/モルに対して

1.5×10⁻⁴モル

カプラーEX-1・銀/モルに対して

0.04モル

カプラーEX-3・銀/モルに対して

銀塗布量 0.69/m²

増感色素III・・・銀/モルに対して

5×10⁻⁴モル

増感色素IV・・・銀/モルに対して

2×10⁻⁴モル

カプラーEX-4・銀/モルに対して

0.03モル

カプラーEX-5・銀/モルに対して

0.008モル

カプラーEX-9・銀/モルに対して

0.0015モル

第7層：第2緑感乳剤層

沃臭化銀乳剤(沃化銀：8モル%)・・・

銀塗布量 0.659/m²

増感色素III・・・銀/モルに対して

3×10⁻⁴モル

増感色素IV・・・銀/モルに対して

1.2×10⁻⁴モル

カプラーEX-7・銀/モルに対して

0.017モル

カプラー EX-6・銀ノモルに対して

0.003モル

カプラー EX-10・銀ノモルに対して

0.0003モル

第8層：イエローフィルター層

ゼラチン水溶液中に黄色コロイド銀と2.5-ジ-1-オシテルハイドロキノンの乳化分散物とを含むゼラチン層

第9層：第1青感乳剤層

沃臭化銀乳剤（沃化銀：6モル%）・・・

銀塗布量 0.79/m²

カプラー EX-8・銀ノモルに対して

0.25モル

カプラー EX-9・銀ノモルに対して

0.015モル

第10層：第2青感乳剤層

沃臭化銀（沃化銀：6モル%）・・・

銀塗布量 0.69/m²

カプラー EX-8・銀ノモルに対して

0.06モル

第11層：第1保護層

沃臭化銀（沃化銀ノモル%、平均粒径0.07

μ）・・・銀塗布量 0.59/m²

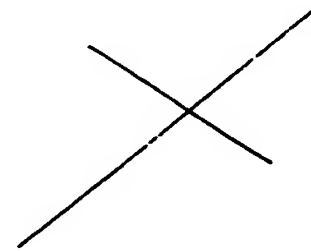
紫外線吸収剤UV-1の乳化分散物を含むゼラチン層

第12層：第2保護層

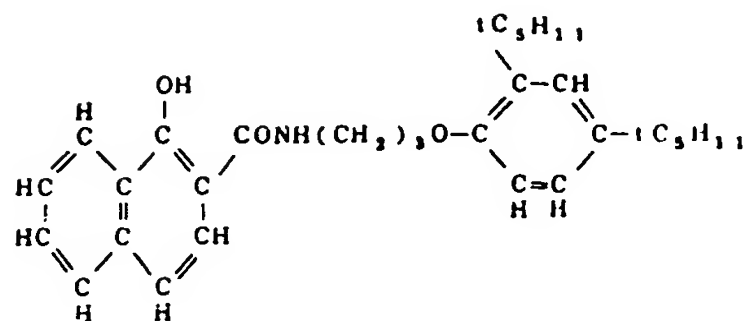
ポリメチルメタクリレート粒子（直径約1.5μ）を含むゼラチン層を塗布。

各層には上記組成物の他に、ゼラチン硬化剤H-1や界面活性剤を添加した。以上の如くして作製した試料を、画像露光し、後述の現像処理を行った。色分離の良好なネガフィルムが得られた。さらに、カラーペーパーにプリントして、改良された色再現が達成された。

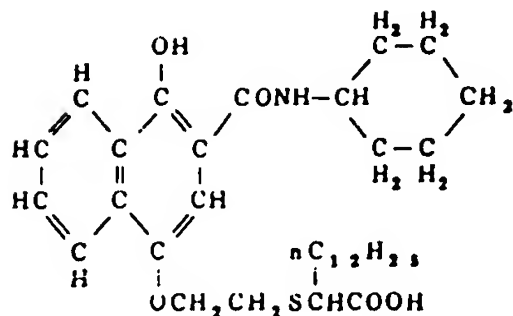
試料を作るのに用いた化合物



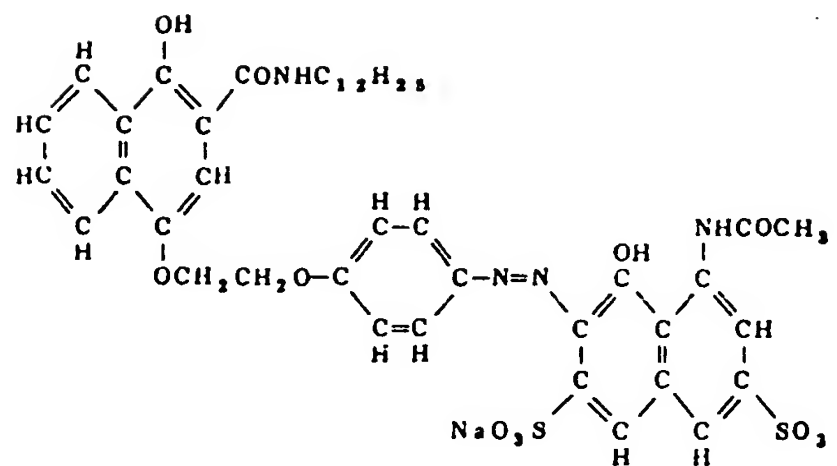
カプラー EX-1



EX-2



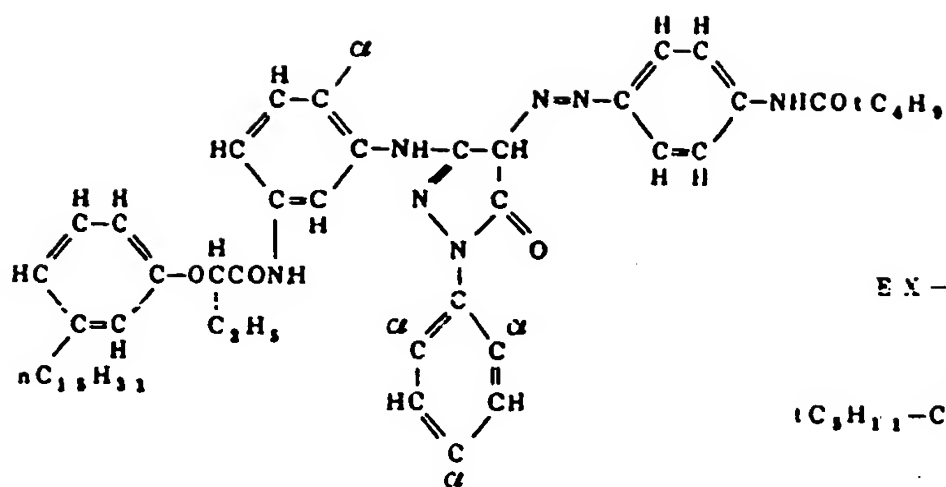
EX-3



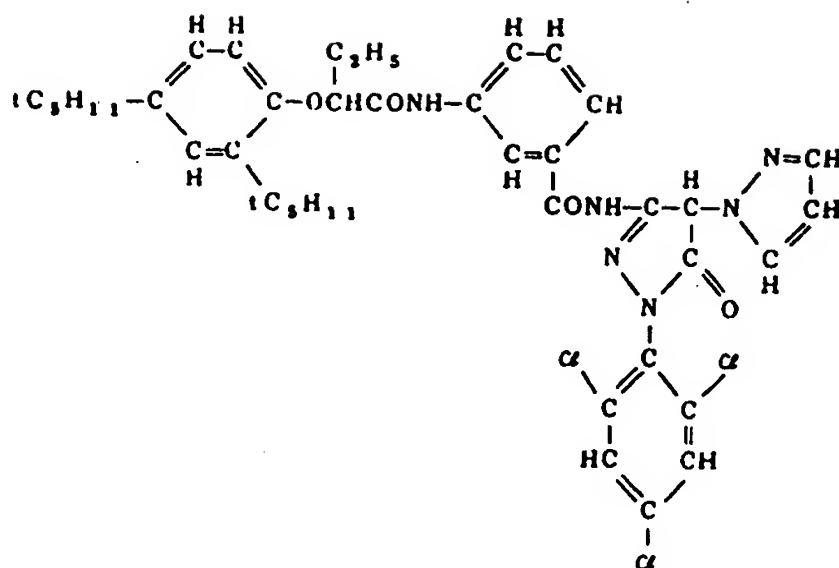
EX-4及び7

本発明の例示化合物16

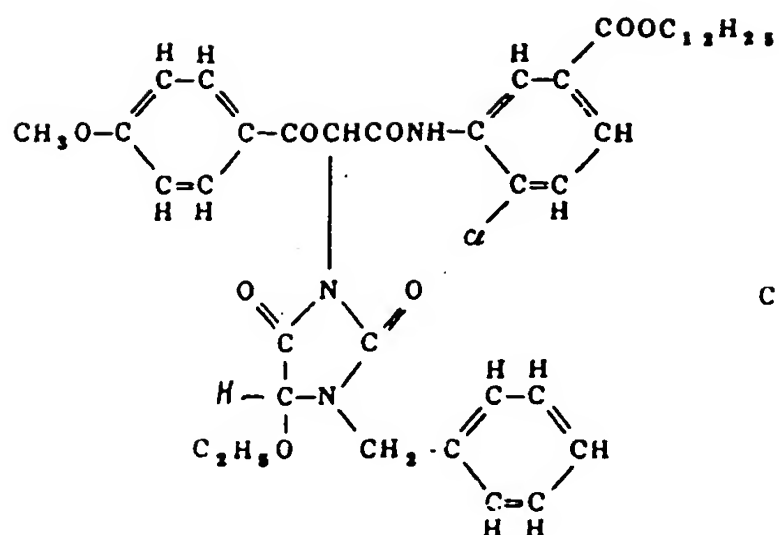
EX-5



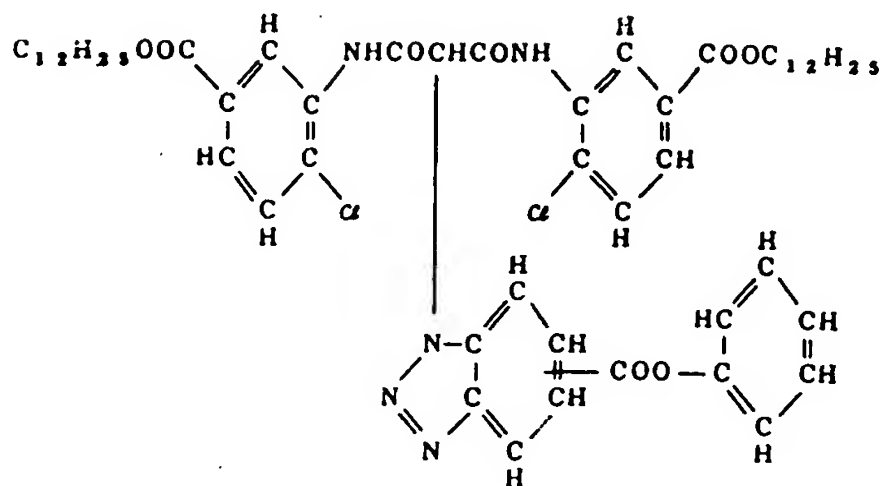
EX-6

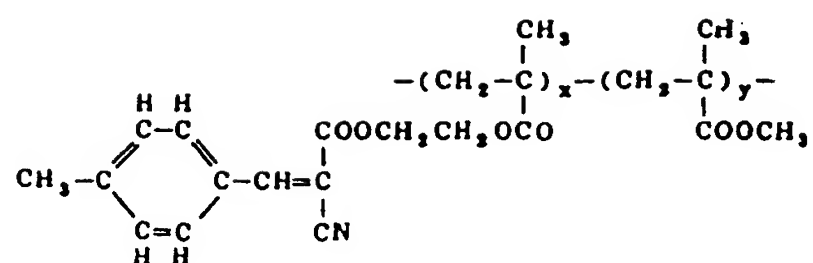
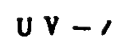
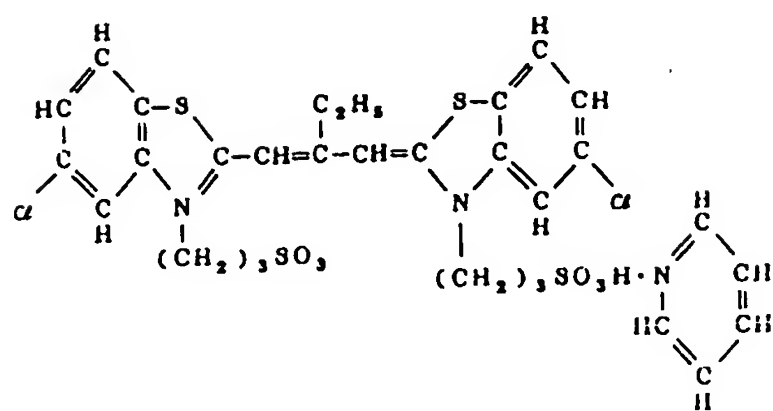


EX-7

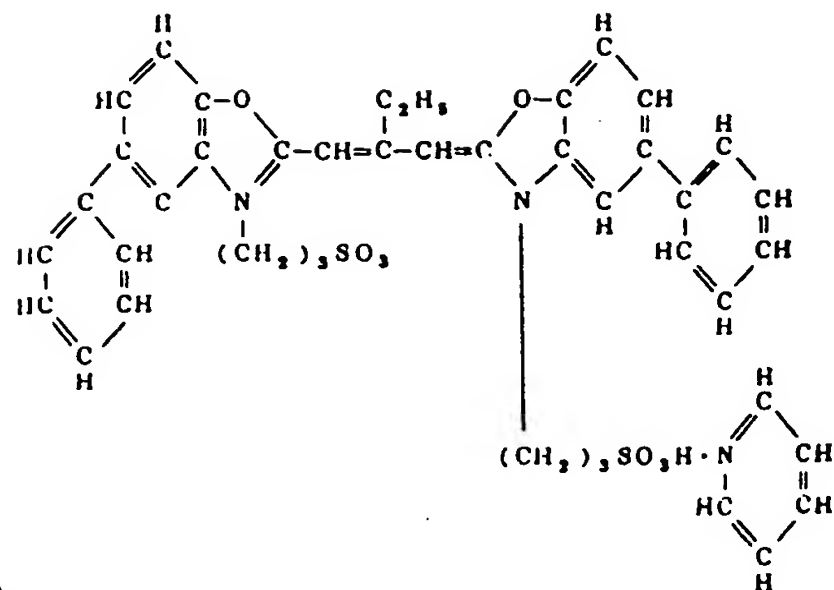


EX-8

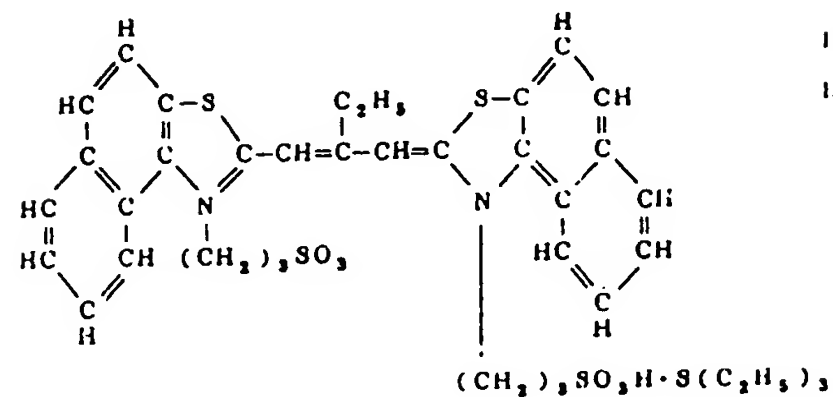



$$x / y = 7 / 3 \text{ (重量比)}$$


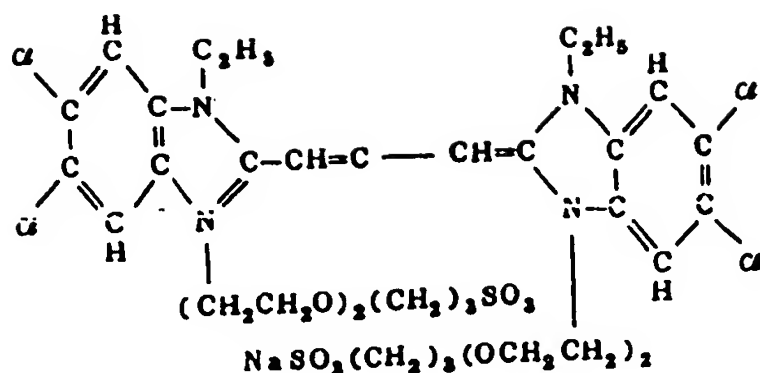
增感色表



增感色表Ⅱ



増感色素 N



ここで用いる現像処理は下記の通りに 35°C で行つた。

1. カラー現像・・・3分15秒
2. 漂白・・・6分30秒
3. 水洗・・・3分15秒
4. 定着・・・6分30秒
5. 水洗・・・3分15秒
6. 安定・・・3分15秒

各工程に用いた処理液組成は下記の通りである。

ナオ硫酸アンモニウム (70%) 175.0 cc
 重亜硫酸ナトリウム 4.6 g
 水を加えて 1 g

安定液

ホルマリン 8.0 cc
 水を加えて 1 g

実施例 5

下塗層を設けたトリアセチルセルロース支持体上に下記の順で乳剤層及び補助層を塗布して、試料Aを得た。

第1層：低感赤感乳剤層

シアンカプラーである2-（ヘプタフルオロブチルアミド）-5-〔2'-（2'', 4''-ジ-1-アミノフェノキシ）ブチルアミド〕-フェノール100gを、トリクレジルホスフェート100cc及び酢酸エチル100ccに溶解し、10%ゼラチン水溶液1kgと高速攪拌して得られた乳化物500gを、赤感性の低感灰臭化銀乳剤1kg（ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズの±40%の範囲に81%の粒子数が存在するサイズ分布を有す

カラー現像液

ニトリロ三酢酸ナトリウム 1.0 g
 亜硫酸ナトリウム 4.0 g
 炭酸ナトリウム 30.0 g
 臭化カリ 1.4 g
 ヒドロキシルアミン硫酸塩 2.4 g
 4-（N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ）-2-メチルアニリン硫酸塩 4.3 g
 水を加えて 1 g

漂白液

臭化アンモニウム 160.0 g
 アンモニア水 (28%) 25.0 cc
 エチレンジアミン-四酢酸ナトリウム鉄塩 130.0 g
 氷酢酸 14.0 cc
 水を加えて 1 g

定着液

テトラポリリン酸ナトリウム 2.0 g
 亜硫酸ナトリウム 4.0 g

る灰臭化銀であり、銀70g、ゼラチン60gを含み、ヨード含量は6モル%)に混合し、乾燥膜厚2μになるように塗布した（銀量0.5g/m²）。

第2層：中感赤感乳剤層

シアンカプラーである2-（ヘプタフルオロブチルアミド）-5-〔2'-（2'', 4''-ジ-1-アミノフェノキシ）ブチルアミド〕-フェノール100gを、トリクレジルホスフェート100cc及び酢酸エチル100ccに溶解し、10%ゼラチン水溶液1kgと高速攪拌して得られた乳化物1000gを、赤感性の中感灰臭化銀乳剤1kg（第1層の乳剤のところで述べたサイズ分布が76%であり、銀70g、ゼラチン60gを含み、ヨード含量は6モル%)に混合し、乾燥膜厚1μになるように塗布した（銀量0.4g/m²）。

第3層：高感赤感乳剤層

シアンカプラーである2-（ヘプタフルオロブチルアミド）-5-〔2'-（2'', 4''-ジ-1-アミノフェノキシ）ブチルアミド〕-フェノール100gを、トリクレジルホスフェート100cc及び酢酸エチル100ccに溶解し、10%ゼラチン水溶液1kgと高速攪拌して得られた乳化物1000gを、赤感性の高感灰臭化銀乳剤1kg（第1層の乳剤のところで述べたサイズ分布が76%であり、銀70g、ゼラチン60gを含み、ヨード含量は6モル%)に混合し、乾燥膜厚1μになるように塗布した（銀量0.4g/m²）。

0 cc及び酢酸エタール100 ccに溶解し、1 gゼラチン水溶液1 ccと高速攪拌して得られた乳化物1000 gを、赤褐色の高感度臭化銀乳剤1 cc(上記サイズ分布が7.8 μmであり、銀70 g、ゼラチン60 gを含み、ヨード含量は5.2モル%)に混合し、乾燥膜厚1 μmになるように塗布した(銀量0.49 g/m²)。

第4層：中間層

2,5-ジ-1-オクタールヘイドロキノン、ジブチルフレート100 cc及び酢酸エタール100 ccに溶解し、10 gゼラチン水溶液1 ccと高速攪拌して得られた乳化物1 ccを、10 gゼラチン1 ccに混合し、乾燥膜厚1 μmになるように塗布した。

第5層：低感度臭化銀乳剤層

シアノカブラーの代りにマゼンタカブラーである1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-[3-(2,4,6-ジ-1-アミノフェノキシアセタミド)ベンズアミド]-5-ピラゾロンを用いた他は第1層の乳化物と同様にして得られた乳化物500 gを、低感度の低感度臭化銀乳剤

7.5 μmであり、銀70 g、ゼラチン60 gを含み、ヨード含量は5.2モル%)に混合し、乾燥膜厚1 μmになるように塗布した(塗布銀量0.25 g/m²)。

第6層：中間層

第4層で用いた乳化物1 ccを、10 gゼラチン1 ccに混合し、乾燥膜厚1 μmになるように塗布した。

第7層：黄色フィルター層

黄色コロイド銀を含む乳剤を、乾燥膜厚1 μmになるよう塗布した。

第8層：低感度臭化銀乳剤層

シアノカブラーの代りにイエローカブラーである、α-(ピバロイル)-α-(1-ベンジル-5-エトキシ-3-ヒダントイニル)-2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアセトアニリドを用いた他は第1層の乳化物と同様にして得られた乳化物1000 gを、青感性の低感度臭化銀乳剤1 cc(上記サイズ分布が7.7 μmであり、銀70 g、ゼラチン60 gを含み、ヨード含量は5.

1 cc(上記サイズ分布が8.1 μmであり、銀70 g、ゼラチン60 gを含み、ヨード含量は5.2モル%)に混合し、乾燥膜厚2.0 μmになるように塗布した(銀量0.79 g/m²)。

第9層：中感度臭化銀乳剤層

シアノカブラーの代りにマゼンタカブラーである1-(2,4,6-トリクロロフェニル)-3-[3-(2,4,6-ジ-1-アミノフェノキシアセタミド)ベンズアミド]-5-ピラゾロンを用いた他は第1層の乳化物と同様にして得られた乳化物1000 gを、高感度の高感度臭化銀乳剤1 cc(上記サイズ分布が7.5 μmであり、銀70 g、ゼラチン60 gを含み、ヨード含量は5.2モル%)に混合し、乾燥膜厚1 μmになるように塗布した(塗布銀量0.35 g/m²)。

第10層：高感度臭化銀乳剤層

シアノカブラーの代りに本発明の例示化合物16のマゼンタカブラーを用いた他は第1層の乳化物と同様にして得られた乳化物1000 gを、高感度の高感度臭化銀乳剤1 cc(上記サイズ分布が

5.5 μm)に混合し、乾燥膜厚2.0 μmになるように塗布した(塗布銀量0.69 g/m²)。

第11層：中感度臭化銀乳剤層

シアノカブラーの代りにイエローカブラーである、α-(ピバロイル)-α-(1-ベンジル-5-エトキシ-3-ヒダントイニル)-2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアセトアニリドを用いた他は第1層の乳化物と同様にして得られた乳化物1000 gを、青感性の中感度臭化銀乳剤1 cc(上記サイズ分布が7.2 μmであり、銀70 g、ゼラチン60 gを含み、ヨード含量は5.5モル%)に混合し、乾燥膜厚1.0 μmになるように塗布した(塗布銀量0.59 g/m²)。

第12層：中感度臭化銀乳剤層

シアノカブラーの代りにイエローカブラーである、α-(ピバロイル)-α-(1-ベンジル-5-エトキシ-3-ヒダントイニル)-2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアセトアニリドを用いた他は第1層の乳化物と同様にして得られた乳化物1000 gを、青感性の中感度臭化銀

乳剤/均(上記サイズ分 が7.5gであり、銀7.0g、ゼラチン6.0gを含み、ヨード含量は5.5モル%)に混合し、乾燥膜厚1.5μになるように塗布した(塗布銀量0.3g/m²)。

第1層;第2保護層

第3層で用いた乳化物/均を、1.0gゼラチン/均に混合し、乾燥膜厚2μになるように塗布した。

第1層;第1保護層

化学増感していない微粒子乳剤(粒子サイズ0.15μ、1モル%次臭化銀乳剤)を含む1.0gゼラチン水溶液を、銀塗布量0.3g/m²、乾燥膜厚1μになるように塗布した。

得られた多層塗布フィルムを試料に試験用の色分解したカラーパッチを含むセンシトメトリー用ウエッジを通して露光を行ない、次いで下記の反転処理を行なった。得られた反転カラーフィルムは、赤および青系統での彩度が良好であつた。

4-ヒドロキシメチル-3	
ピラゾリドン	
臭化カリウム	2.5g
チオシアン酸カリウム	1.3g
ヨウ化カリウム(0.1%溶液)	2ml
水を加えて	1000ml
反転	
水	700ml
ニトリロ・N・N・N-トリ	
メチレンホスホン酸・6	
Na塩	3g
塩化第1スズ(2水塩)	1g
p-アミノフェノール	0.1g
水酸化ナトリウム	8g
水酢酸	15ml
水を加えて	1000ml
発色現像	
水	700ml
テトラポリリン酸ナトリウム	2g

処理工程

工程	時間	温度
第1現像	6'	38°C(±0.3)
水洗	2'	"
反転	2'	"
発色現像	6'	"
調整	2'	"
漂白	6'	"
定着	4'	"
水洗	4'	"
安定	1'	常温
乾燥		

第1現像

水	700ml
テトラポリリン酸ナトリウム	2g
亜硫酸ナトリウム	20g
ハイドロキノン・モノスルフ	
オネート	30g
炭酸ナトリウム(1水塩)	30g
1-フェニル-4-メチル-	

亜硫酸ナトリウム	7g
第3リン酸ナトリウム(2水塩)	36g
臭化カリウム	1g
灰化カリウム(0.1%溶液)	90ml
水酸化ナトリウム	3g
シトラジン酸	1.5g
N-エチル-N-(β-メタ	
ンスルホアミドエチル)-	
3-メチル-4-アミノア	
ニリン・サルフェート	11g
エチレンジアミン	3g
水を加えて	1000ml
調整	
水	700ml
亜硫酸ナトリウム	12g
エチレンジアミンテトラ酢酸	
ナトリウム(2水塩)	8g
チオグリセリン	0.4ml
水酢酸	3ml

手続補正書(方式)

昭和59年4月9日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示 昭和58年特願第250345号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀感光材料

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人



住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537

方式
審査

水を加えて	1000 ml
蛋白	
水	800 ml
エチレンジアミンテトラ酢酸	
ナトリウム(2水塩)	2.0 g
エチレンジアミンテトラ酢酸	
鉄(III)アンモニウム(2	
水塩)	120.0 g
臭化カリウム	100.0 g
水を加えて	1.0 g
定着	
水	800 ml
チオ硫酸アンモニウム	80.0 g
亜硫酸ナトリウム	5.0 g
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g
水を加えて	1.0 g
安定	
水	800 ml
ホルマリン(37重量%)	5.0 ml
水を加えて	1.0 g

4. 補正命令の日付 昭和59年3月7日

5. 補正の対象 明細書

6. 補正の内容

明細書の序言(内容に変更なし)